

JOSÉ PEDRO MANSUETO SERBENA

**Propriedades Elétricas de Blendas
Moleculares de 4,7-bis(piridina-2-iletinil)-
2,1,3-benzotiadiazol e tris-(8-hidróxido
quinolina) alumínio**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação
em Física do Setor de Ciências Exatas da Universi-
dade Federal do Paraná, como requisito parcial para
a obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador:

Prof. Dr. Ivo Alexandre Hümmelgen

Curitiba

2005

RESUMO

Nesta dissertação são investigadas as propriedades óticas, elétricas e morfológicas de filmes orgânicos constituídos de blendas de diferentes concentrações de uma molécula transportadora de elétrons e uma molécula transportadora de buracos. As características elétricas são comparadas à resposta prevista por recente modelo teórico. As propriedades elétricas foram analisadas para diferentes eletrodos de injeção: FTO e PEDOT:PSS, Ca e Al, apresentando diferentes mecanismos de injeção nas blendas.

ABSTRACT

In this dissertation optical, electrical and morphological properties of organic thin films based on hole transport molecule and electron transport molecule blends of different concentrations are investigated. The electrical characteristics are compared to the foreseen by recent theoretical model. The electrical properties were analyzed to different injection electrodes: FTO and PEDOT:PSS, Ca and Al, presenting different injection mechanisms.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos aqueles que, de alguma forma, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho, principalmente

ao professor Dr. Ivo Alexandre Hümmelgen pela paciência, compreensão, seriedade e profissionalismo em sua orientação;

à professora Dra. Regina Maria Queiroz Mello pelos conhecimentos iniciais, dicas e motivação ao trabalho;

aos integrantes do Grupo de Dispositivos Optoeletrônicos Orgânicos pelos conhecimentos adquiridos, ensinamentos e discussões, principalmente aos amigos e colegas Adriano Reinaldo Viçoto Benvenho, Rodolfo Luiz Patyk e Rudolf Lessmann;

à Juliana de Fátima Prestes Souza, pelo companheirismo e compreensão nas horas difíceis;

aos meus pais Brasília Serbena e Iris Boff Serbena e a todos os meus irmãos pelo apoio e incentivo que sempre me deram;

aos professores Carlos Maurício Lepienski, Regina Maria Queiroz de Mello, Carlos Frederico de Oliveira Graeff e Marlus Koehler pelas correções e contribuições dadas à dissertação;

ao professor Dr. Jairton Dupont pela molécula BPYB;

ao professor Dr. Jacek Waluk pelos complexos de rênio;

à CAPES pela bolsa de mestrado;

Estrutura do trabalho

A dissertação está estruturada da seguinte forma:

No capítulo 1 é apresentada uma pequena introdução a materiais orgânicos conjugados, suas propriedades óticas, histórico e estado da arte em dispositivos emissores de luz orgânicos. Em seguida é feita uma revisão sobre blendas orgânicas com aplicação nestes dispositivos e um breve comentário sobre recente modelo teórico, no qual é baseado este trabalho.

No capítulo 2 é feita uma descrição das técnicas experimentais utilizadas neste trabalho, desde a preparação das amostras, envolvendo limpeza e deposição de filmes orgânicos e metálicos, até as medidas efetuadas.

Os resultados obtidos bem como a análise dos mesmos estão contidos no capítulo 3. A primeira análise é feita para as propriedades óticas de absorção e fluorescência, em seguida é feita a análise das propriedades elétricas comparando com o modelo teórico descrito no capítulo 1 e, finalmente, a morfologia dos filmes é analisada por microscopia de força atômica. As conclusões obtidas são apresentadas no capítulo 4.

No apêndice A é mostrado um estudo preliminar de um complexo orgânico baseado em rênio. É feita a sua caracterização ótica e é analisada a sua possível aplicação a dispositivos emissores de luz orgânicos.

Sumário

Agradecimentos	iii
Estrutura do trabalho	iv
1 Introdução	1
1.1 Materiais Orgânicos Conjugados	1
1.1.1 Propriedades Óticas	3
1.1.2 Propriedades Elétricas	8
1.2 Introdução Histórica e Estado da Arte	10
1.3 Blendas de Materiais Orgânicos	12
1.4 Modelo Teórico de Otimização de Blendas	14
2 Métodos Experimentais	19
2.1 Materiais Orgânicos	19
2.2 Preparação de Amostras	20
2.2.1 Limpeza dos Substratos	20
2.2.2 Corrosão do FTO	21
2.2.3 Deposição de Filmes para Voltametria Cíclica e Deposição de PEDOT:PSS	22
2.2.4 Deposição de Filmes para Medidas Óticas, Elétricas e de AFM	23
2.2.5 Deposição de Contatos Metálicos Superiores	24
2.2.6 Encapsulamento	24
2.3 Medidas de Espessura e Rugosidade	25

2.4	Medidas de Voltametria Cíclica	26
2.5	Medidas de Absorbância e Fotoluminescência	28
2.6	Medidas Elétricas de Corrente versus Tensão	29
2.7	Medidas Utilizando o AFM	29
3	Resultados e Discussão	31
3.1	Medidas de Absorbância	31
3.2	Medidas de Fotoluminescência	34
3.3	Medidas de Voltametria Cíclica e Estimativa dos Níveis de Energia da Molécula BPYB	36
3.4	Medidas Elétricas	39
3.4.1	Dispositivos FTO/CO/Al	40
3.4.2	Dispositivos FTO/CO/Ca/Al	43
3.4.3	Dispositivos FTO/PEDOT:PSS/CO/Ca/Al	46
3.4.4	Influência dos Contatos	48
3.5	Imagens de Microscopia de Força Atômica	51
4	Conclusão	57
	Trabalhos Futuros	59
A	Complexos de Rênio	60
	Trabalhos Apresentados ou Publicados Durante o Período de Mes- trado	73
	Bibliografia	74

Lista de Figuras

1.1	<i>Relaxação de Peierls</i>	2
1.2	<i>Distribuições gaussianas do HOMO e do LUMO</i>	4
1.3	<i>Representação de absorção</i>	5
1.4	<i>Representação de emissão</i>	6
1.5	<i>Processos de decaimento energético</i>	7
1.6	<i>Transporte termicamente ativado assistido por fônons</i>	9
1.7	<i>Otimização de blendas a expoente baixo</i>	16
1.8	<i>Otimização de blendas a expoente alto</i>	18
2.1	<i>Estruturas químicas dos materiais orgânicos</i>	20
2.2	<i>Transmitâncias do vidro e do vidro com FTO</i>	21
2.3	<i>Etapas da confecção das amostras para medidas elétricas</i>	25
2.4	<i>Exemplo de medida de espessura</i>	26
2.5	<i>Esquema de uma célula eletroquímica</i>	28
2.6	<i>Esquema do circuito para medidas elétricas</i>	30
3.1	<i>Absorbância dos Filmes Orgânicos</i>	32
3.2	<i>Espectro de Fluorescência dos Filmes Orgânicos</i>	35
3.3	<i>Medida de Voltametria Cíclica do BPYB</i>	37
3.4	<i>Energia de Gap do BPYB e do Alq₃</i>	38
3.5	<i>Diagrama de Energias Proposto</i>	39
3.6	<i>Comparação em Dispositivos FTO/CO/Al</i>	42

3.7	<i>Comparação em Dispositivos FTO/CO/Ca/Al</i>	44
3.8	<i>Comparação em Dispositivos FTO/PEDOT:PSS/CO/Ca/Al</i>	47
3.9	<i>Comparação dos eletrodos de Al e Ca</i>	49
3.10	<i>Comparação dos eletrodos de FTO e PEDOT:PSS</i>	50
3.11	<i>Imagens de AFM dos substratos utilizados</i>	52
3.12	<i>Imagens de AFM de filmes 0,0, 0,2 e 0,4 [Alq₃]</i>	53
3.13	<i>Imagens de AFM de filmes 0,6, 0,8 e 1,0 [Alq₃]</i>	54
A.1	<i>Estrutura dos Complexos de Rênio Re1 e Re2</i>	62
A.2	<i>Espectro de Absorbância dos Complexos de Rênio Re1 e Re2 em Solução</i>	63
A.3	<i>Espectro de Absorbância dos Complexos Re1 e Re2 no Estado Sólido .</i>	64
A.4	<i>Espectro de Fotoluminescência do Complexo Re1</i>	66
A.5	<i>Espectro de Fotoluminescência do Complexo Re2</i>	67
A.6	<i>Espectro de Eletroluminescência do Complexo Re1</i>	69
A.7	<i>Curva Corrente × Tensão de Dispositivos Construídos com o Com- plexo Re1</i>	70
A.8	<i>Energia de Banda Proibida do Complexo Re1</i>	71
A.9	<i>Diagrama de Energias Proposto para o Complexo Re1</i>	72

Capítulo 1

Introdução

Neste capítulo é dada uma breve introdução aos materiais orgânicos conjugados e a algumas de suas propriedades óticas e elétricas. Uma pequena revisão histórica é feita, comentando-se o estado da arte atual em dispositivos emissores de luz orgânicos. Alguns trabalhos relacionados a blendas orgânicas são citados, e é apresentado um modelo recente para a otimização de blendas em dispositivos emissores de luz orgânicos.

1.1 Materiais Orgânicos Conjugados

Materiais orgânicos são materiais que têm sua estrutura baseada no elemento químico carbono. O carbono tem quatro elétrons de valência, dois ocupando o orbital s e dois ocupando um orbital p cada um. Mas, o carbono tem a propriedade de hibridizar seus orbitais da última camada, o que lhe confere um grau muito maior de possíveis ligações químicas com outros átomos, podendo formar ligações simples, duplas ou triplas. Esta hibridização ocorre em maior ou menor escala, existindo, portanto, três hibridizações possíveis. A primeira é do tipo sp , formando dois orbitais híbridos e mantendo dois elétrons em orbitais p (responsável pela ligação tripla); a segunda é do tipo sp^2 , formando três orbitais híbridos e mantendo um elétron no orbital p (responsável pela ligação dupla); e a terceira é do tipo sp^3 , formando quatro orbitais híbridos (responsável pela ligação simples).

Quando se tem uma hibridização do tipo sp^2 , cada átomo de carbono pode fazer ligações duplas com seus vizinhos, sendo uma σ e outra π . Se, numa cadeia polimérica ou molécula, a distância entre os átomos fosse equidistante ao longo do

material, e houvesse um número ímpar de elétrons por unidade, este se comportaria como um metal, levando a uma banda de energia contínua semi-preenchida. Mas esta configuração não é estável, conforme mostrada por Peierls[1, 2]. Este sistema relaxa para um estado menos energético, devido ao elétron π desemparelhado, causando uma dimerização na qual há uma alternância na distância entre os átomos, levando a uma alternância entre ligações simples e duplas na cadeia. Isto leva à formação de uma banda energética onde certas energias são proibidas. Esta mudança de estado é chamada relaxação ou distorção de Peierls. A figura 1.1 ilustra este fenômeno. Devido à ocorrência desta alternância de ligações simples e duplas estes materiais são chamados conjugados. Como os elétrons das ligações σ são mais localizados devido à maior energia de ligação, são os elétrons das ligações π os responsáveis pelas características semicondutoras destes materiais, sendo chamados elétrons delocalizados. A delocalização destes elétrons depende da sobreposição dos orbitais π do material orgânico. Portanto, a geometria ou configuração espacial destes materiais pode alterar as suas propriedades.

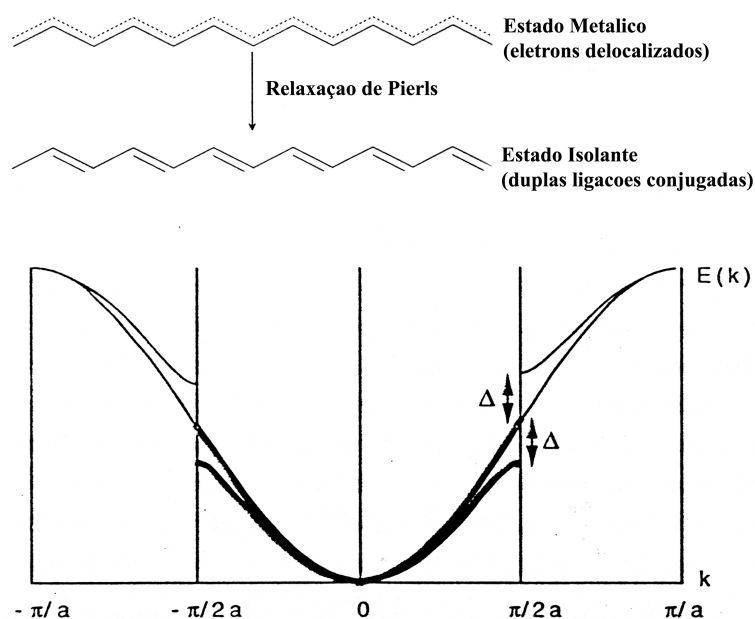


Figura 1.1: Esquema da relaxação de Peierls no poliacetileno. Em princípio haveria uma delocalização completa dos elétrons π . Mas devido à instabilidade desse sistema, ocorre a alternância de ligações duplas e simples, gerando uma região de energias proibidas. Retirado da Ref. [2]

A criação da banda de energia pode ser entendida levando-se em conta as

ligações químicas entre os átomos do material orgânico conjugado. A formação da ligação, seja ela σ ou π , leva à formação de dois estados energéticos de diferentes energias, sendo chamado de ligante o de menor energia e de anti-ligante o de maior energia. Quando se tem alguns átomos ligados, como numa cadeia polimérica ou moléculas orgânicas, as energias de cada ligação são muito próximas, formando uma estrutura energética com diferentes níveis ligantes e anti-ligantes, cada qual correspondendo a uma ligação química. Somente os níveis ligantes são ocupados com o material no seu estado fundamental. O maior nível energético ocupado é, então, chamado de HOMO (“*Highest Occupied Molecular Orbital*”) e o menor nível energético desocupado é chamado de LUMO (“*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*”). A diferença de energia entre o HOMO e o LUMO é a chamada banda proibida de energia (“*gap*”). Devido à desordem estrutural e possíveis defeitos na conjugação do material, em geral, os níveis HOMO e LUMO não são bem definidos, apresentando uma distribuição de estados energéticos que pode ser gaussiana[3, 4]. Veja a figura 1.2.

1.1.1 Propriedades Óticas

A absorção de radiação eletromagnética por um material gera transições eletrônicas, excitando elétrons de estados fundamentais para estados excitados de energia. Quanto maior a energia da radiação incidente, estados mais energeticamente ligados serão excitados, podendo gerar a quebra de ligações e dissociação do material. Orbitais σ , por exemplo, necessitam de maior energia para serem excitados que orbitais π . Neste estudo, as transições de interesse são as de menor energia, correspondendo às transições $\pi - \pi^*$, em geral alcançadas por espectroscopia UV-Vis (ultra-violeta visível). Mas, neste tipo de espectroscopia, pares solitários de elétrons em orbitais que não estão em ligação química também podem ser excitados. Este tipo de excitação ($n - \pi^*$) é chamada proibida, embora seja apenas pouco provável, correspondendo a uma intensidade menor no espectro. Em espectroscopia, as partes estruturais de uma molécula responsáveis pela absorção nesta região do espectro são chamadas cromóforos[5].

Baseado na aproximação de Born-Oppenheimer¹, as transições eletrônicas

¹A aproximação de Born-Oppenheimer declara que o movimento dos elétrons pode ser separado do movimento dos núcleos por estes serem muito mais pesados que os primeiros, se movimentando então mais lentamente

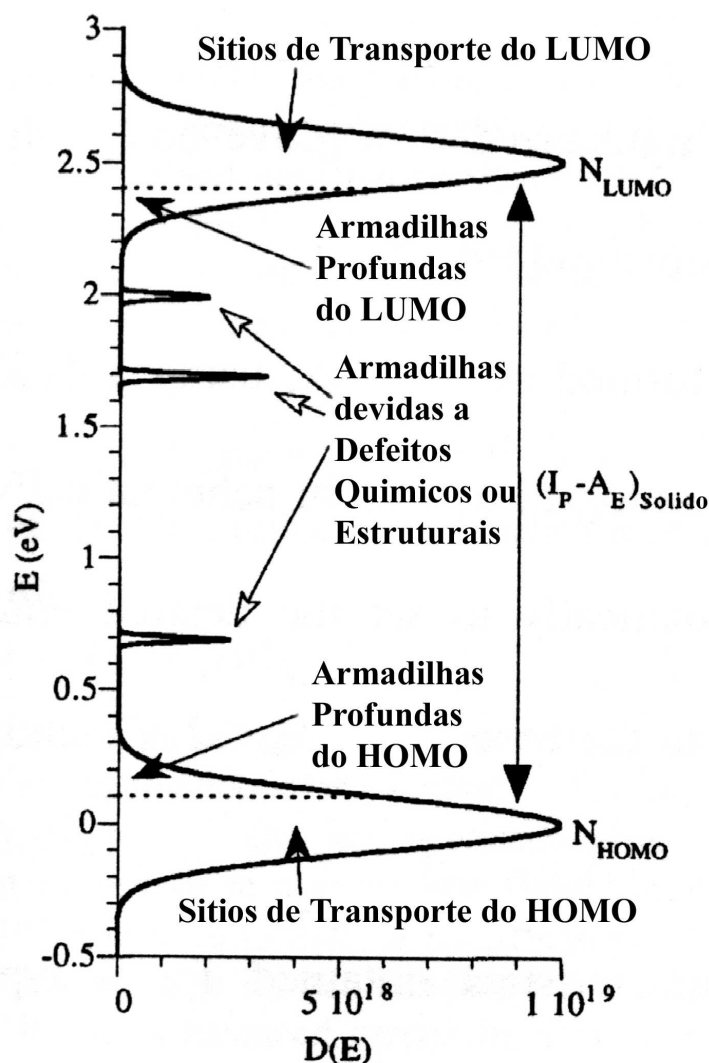


Figura 1.2: Distribuições gaussianas do HOMO e do LUMO de materiais orgânicos desordenados. Níveis de armadilhas também são mostrados na figura. Retirado da Ref. [4]

entre diferentes níveis eletrônicos seguem o princípio de Franck-Condon. Este princípio declara que as transições eletrônicas ocorrem muito mais rapidamente que qualquer mudança na posição dos átomos[5]. A figura 1.3 mostra uma representação da absorção de uma molécula orgânica, onde as energias dos estados excitado e fundamental estão em função da coordenada de configuração, que representa a posição dos núcleos atômicos. Em cada nível energético existem diferentes modos vibracionais, cada qual com uma energia, representados pelas linhas horizontais.

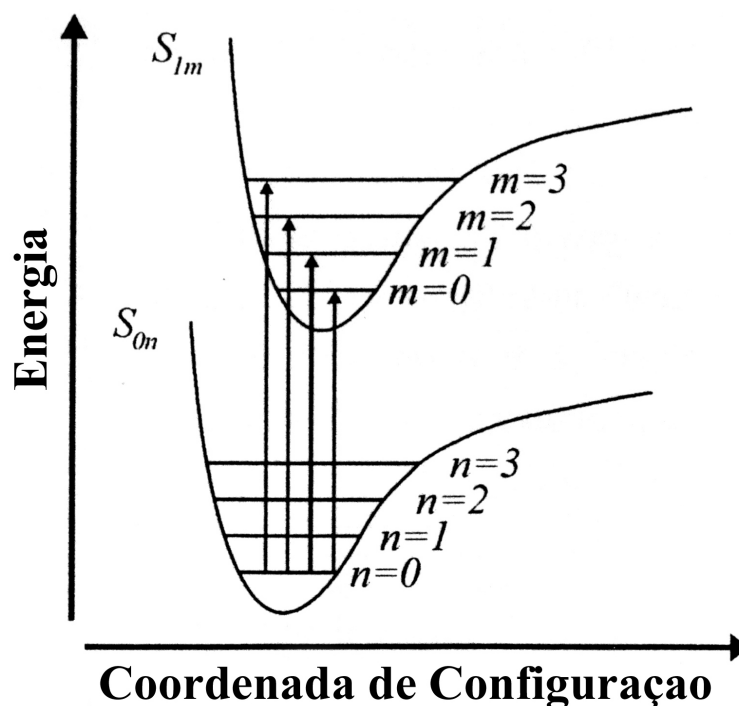


Figura 1.3: Representação de diferentes níveis energéticos, incluindo níveis vibracionais (internos ao poço). A absorção entre dois níveis é representada por uma linha vertical.

Em geral, a configuração de equilíbrio no estado excitado não é a mesma do estado fundamental, estando o mínimo da curva potencial numa outra posição. Isto implica que a distância entre os átomos da ligação é diferente nos dois estados. As transições do tipo Franck-Condon são, então, representadas por linhas verticais, ocorrendo entre diferentes modos vibracionais dos estados fundamental e excitado. A intensidade da transição entre dois estados depende da sobreposição das funções de onda dos modos vibracionais, inicial e final[6]. Após a transição, o sistema relaxa para os modos vibracionais menos energéticos do estado excitado, decaindo não radiativamente e liberando energia para o meio ou para outros graus internos de liberdade. A emissão radiativa ocorre, então, do modo vibracional menos energético do estado excitado para os modos vibracionais do estado fundamental, sendo chamada fluorescência. Esta é a razão pela qual o espectro de fluorescência é pouco sensível à energia de excitação. Assim como na absorção, a transição ocorre verticalmente, sendo proporcional à sobreposição das funções de onda dos modos vibracionais inicial e final (confira figura 1.4). Se a conformação molecular é rearranjada entre a

absorção e a emissão, ocorre um deslocamento no espectro chamado deslocamento Stokes, que é definido como a diferença de energia entre os máximos de absorção e emissão[6].

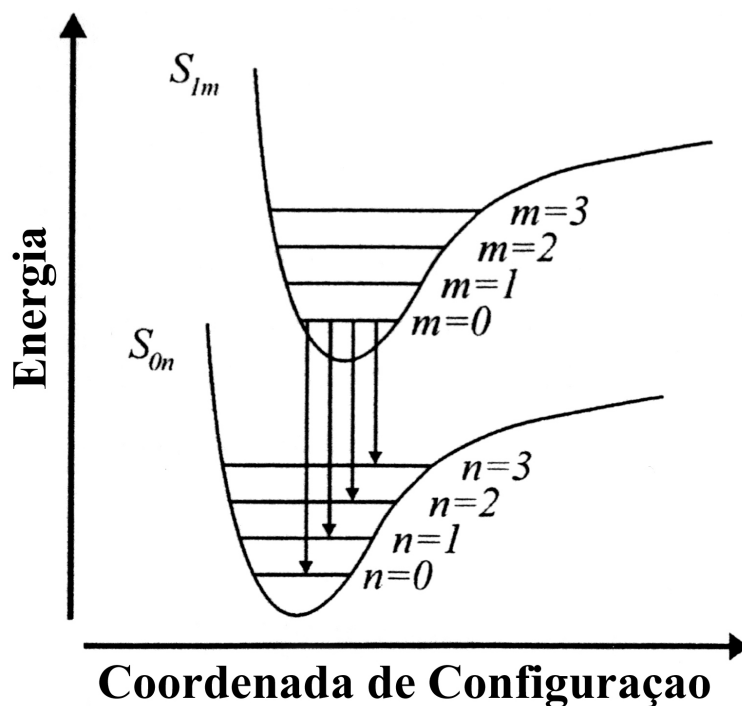


Figura 1.4: Representação de diferentes níveis energéticos, incluindo níveis vibracionais (internos ao poço). A emissão é representada por uma linha vertical.

Mas nem sempre o decaimento dos estados excitados para o fundamental é radiativo. Existem muitas outras formas de transferência de energia que não incluem a emissão de fótons. Se, ao absorver um fóton, a molécula for excitada a níveis superiores, ocorrerá uma relaxação no sistema, levando a molécula ao primeiro estado excitado. Esta relaxação ou transferência de energia, sem emissão radiativa, é chamada conversão interna de energia e pode ocorrer mesmo numa transição do estado excitado para o fundamental. Outro mecanismo que pode ocorrer é o cruzamento entre-sistemas, onde um estado singlete se transforma num estado triplete. Isto ocorre, em geral, se a transição do primeiro estado excitado para o fundamental é proibida (ou pouco provável). O decaimento do estado triplete também pode ser radiativo, sendo chamado fosforescência, e difere da fluorescência pelo tempo de vida do estado excitado (maior no estado triplete que no singlete). Existem ainda outras formas de decaimento e transferência de energia, ilustradas na figura 1.5[7].

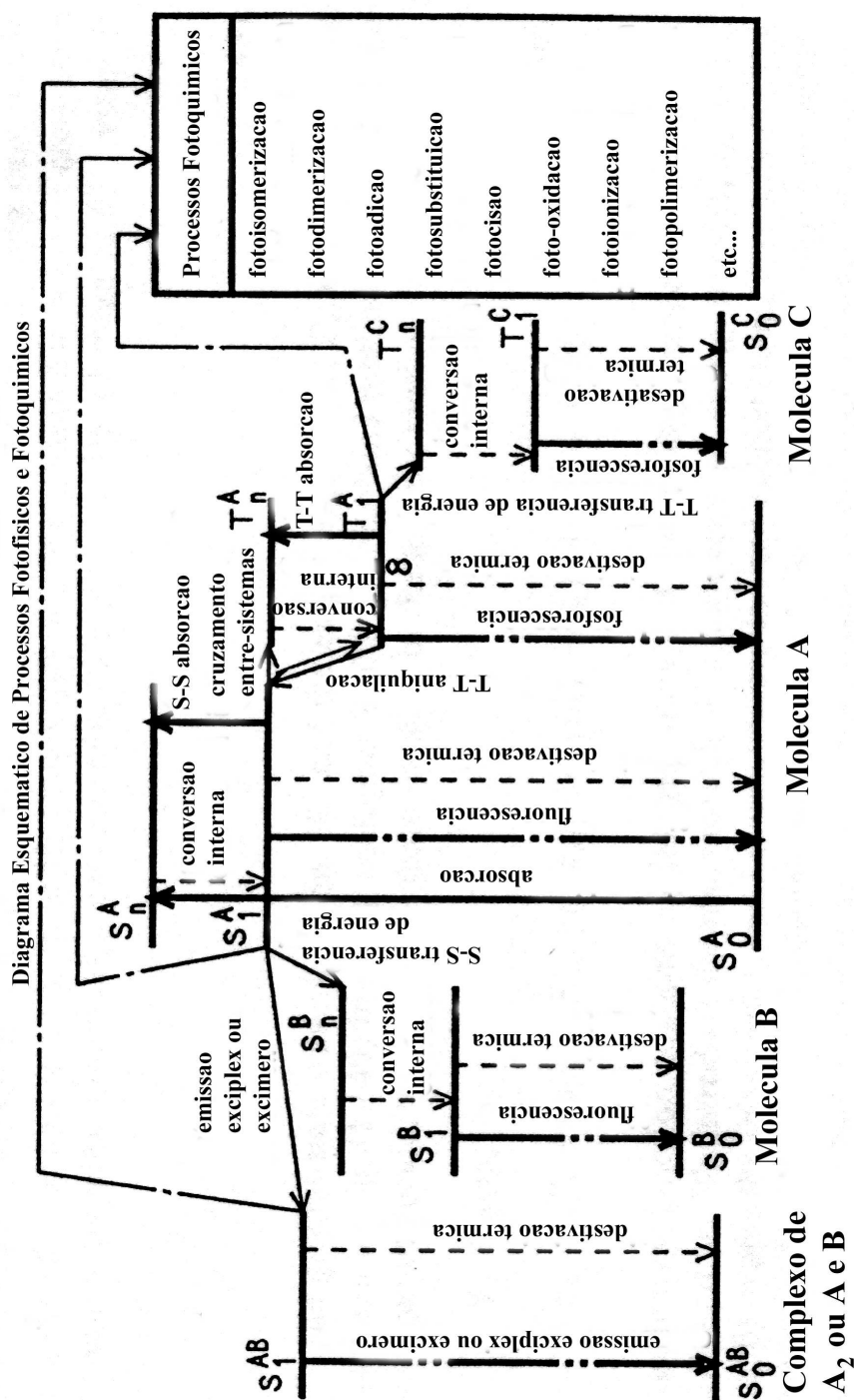


Figura 1.5: Diagrama esquemático apresentando diferentes possíveis processos de decaimento de estados excitados e transferência energética. Muitos deles são não radiativos. Retirado da Ref. [7]

1.1.2 Propriedades Elétricas

O transporte de carga em semicondutores orgânicos amorfos é caracterizado pela localização dos estados eletrônicos em moléculas individuais e pela desordem na posição dos níveis de energia destas moléculas. Como resultado, o transporte de carga ocorre via saltos termicamente ativados, com uma mobilidade que tipicamente cresce com o campo elétrico e a temperatura[3]. A mobilidade é definida como velocidade por unidade de campo elétrico. Se o campo ao longo do material não for homogêneo, a mobilidade será um grandeza local, tendo diferentes valores dentro do material. A mobilidade pode ser modelada pela expressão empírica de Gill[3]:

$$\mu(F, T) = \mu_0 \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T_{eff}}\right) \exp\left(\frac{\beta \sqrt{F}}{k_B T_{eff}}\right) \quad (1.1)$$

onde $E_0 = k_B T_0$ é a energia para os saltos a campo elétrico nulo, μ_0 e β são constantes, F é o campo elétrico e $1/T_{eff} = 1/T - 1/T_0$.

Este modelo de transporte termicamente ativado é chamado “*hopping*”. Um portador de carga move-se de uma molécula a outra saltando ou tunelando a barreira entre os estados energéticos localizados no interior do material[8]. Estes saltos só são possíveis se assistidos por fônons², e dependem da sobreposição das funções de onda dos sítios inicial e final[9]. A probabilidade do salto é determinada pela distância espacial e diferença de energia entre os dois estados. Se o salto ocorre de um estado de menor energia para um de maior energia o portador necessita absorver um fônon, se ocorre de um estado de maior energia para um de menor energia o portador emite um fônon ao saltar. O tempo que o portador de carga permanece em cada sítio é o fator que limitará, a nível macroscópico, a corrente no dispositivo e, conseqüentemente, a sua mobilidade.

Num dispositivo a limitação da corrente pode ser tanto pelo material quanto pelo contato eletrodo/material orgânico. Se o contato for ôhmico, o eletrodo vai suprir mais corrente do que o material pode transportar, gerando um acúmulo de cargas no interior deste, o que vai alterar o campo elétrico interno controlando a injeção dos portadores. Este fenômeno é chamado corrente limitada por carga espacial. O que limita a condução elétrica neste caso é a mobilidade, quanto maior a mobilidade menor o acúmulo de cargas e, conseqüentemente, maior a corrente. Logo, assumindo

²Vibrações da rede

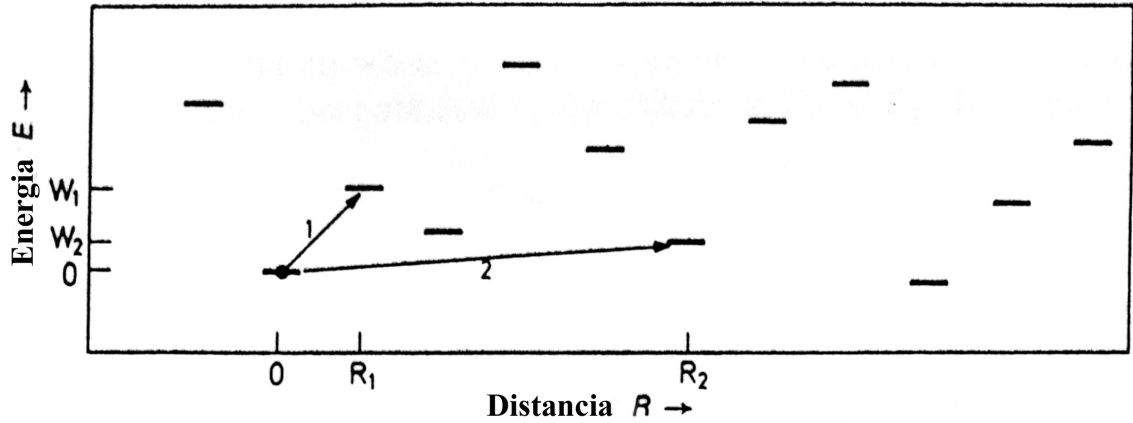


Figura 1.6: *Representação do mecanismo de transporte termicamente ativado assistido por fônons (“hopping”). Os saltos ocorrem entre os estados localizados distribuídos estatisticamente em posição e energia. Retirado da Ref. [9]*

a inexistência de armadilhas, a densidade de corrente pode ser descrita como[10]:

$$J = \frac{9}{8} \epsilon \mu \frac{V^2}{d^3}, \quad (1.2)$$

onde J é a densidade de corrente, ϵ é a constante dielétrica do material, μ é a mobilidade³, V é a tensão no dispositivo e d é a espessura da camada transportadora.

Se o contato eletrodo/material orgânico não for ôhmico, a limitação da corrente se dará pela injeção, ou seja, devido a barreiras de potencial na interface o eletrodo não consegue injetar eficientemente portadores dentro do material orgânico. Em polímeros e moléculas orgânicos conjugados, os dois processos que limitam a corrente pela injeção mais reportados na literatura são o de tunelamento, descrito por Fowler-Nordheim, e o de injeção termiônica, descrito por Richardson-Schottky.

O modelo de tunelamento é válido para altos campos, pois assume que o portador tunela através de uma barreira triangular entre o eletrodo e o nível energético do material. A altura de barreira na interface deve ser muito maior que a energia térmica dos portadores ($k_B T$). Neste caso, a densidade de corrente é proporcional ao campo elétrico[11]:

$$J \propto F^2 \exp\left(-\frac{K}{F}\right), \quad (1.3)$$

onde J é densidade de corrente, F é o campo elétrico no material e K é uma constante.

³Neste caso específico a mobilidade é considerada constante

Quando a altura de barreira na interface é da ordem da energia térmica dos portadores, o processo de injeção se dá por injeção termiônica. Neste processo, ao invés de tunelar, os portadores saltam sobre a barreira. A densidade de corrente é descrita, então, como[12]:

$$J = qN_\nu \mu F \exp\left(\frac{-\varphi + \beta F^{1/2}}{k_B T}\right), \quad (1.4)$$

onde q é a carga elétrica elementar, N_ν é a densidade de estados energéticos, μ é a mobilidade⁴, F é o campo elétrico, φ é altura de barreira de potencial, T é a temperatura e β é dado pela relação:

$$\beta = \left(\frac{q^3}{4\pi\epsilon}\right)^{1/2}, \quad (1.5)$$

onde ϵ é a permissividade elétrica do material. Para maiores detalhes veja [8].

1.2 Introdução Histórica e Estado da Arte

Até o ano de 1976 pensava-se que os materiais orgânicos só poderiam ser isolantes, conduzindo apenas pequenas correntes a altas tensões. Isto porque os materiais conhecidos até esta época não eram simultaneamente conjugados e dopados. Apesar da química orgânica ser conhecida desde o século 18, a ciência dos polímeros a uma escala molecular começou no século 20, com o advento da mecânica quântica e da química quântica. Mais de um trabalho foi agraciado com o prêmio Nobel devido às suas descobertas relacionadas aos polímeros, mostrando a importância que estes materiais tiveram e têm no mundo atual. H. Staudinger, em 1953, foi agraciado com o prêmio por confirmar a existência das macromoléculas; em 1963 os ganhadores foram K. Ziegler e G. Natta, que descobriram um novo método catalisador à polimerização, responsável pela indústria plástica moderna; P. Flory, em 1974, que criou a ciência moderna dos polímeros com estudos teóricos e experimentais, e em 2000 A. MacDiarmid, H. Shirakawa e A. Heeger, pela descoberta dos polímeros eletricamente condutores[14]. Além deles, W. Carothers, apesar de não ter ganhado o prêmio Nobel, inventou o nylon, que rapidamente chegou às indústrias e à vida cotidiana.

Mas os materiais estudados por Staudinger, Ziegler, Natta, Flory e Carothers eram realmente materiais isolantes, pois as suas ligações eram todas covalentes, sendo, então, chamados polímeros saturados. Além de serem isolantes, não havia

⁴Neste caso específico a mobilidade também é considerada constante

nenhuma propriedade particular destes materiais com relação à ótica ou eletricidade que despertasse o interesse destes materiais a outras aplicações em eletrônica. Apesar disso, em 1963, Pope, Kallman e Magnante mostraram eletroluminescência em cristais orgânicos de antraceno[15]. Como a tensão de operação obtida foi de 400 V, muito alta para aplicações práticas, além do tempo de vida ser curto, o desenvolvimento se voltou para os materiais inorgânicos, que, na mesma época, apresentaram resultados mais promissores, introduzindo no mercado diodos emissores de luz baseados no semicondutor inorgânico GaAsP[16, 17]. Em 1964 Helfrich e Schneider, também utilizando cristais de antraceno, conseguiram emissão de luz a tensões mais baixas que Pope *et al*, mas mesmo assim operando próximo a 100 V[18].

O interesse nos materiais orgânicos com relação à eletrônica foi revivido em 1976, com a descoberta da alta condutividade do poliacetileno quando dopado, sendo este um polímero conjugado[19]. Apesar do grande entusiasmo, a promessa de condutores baratos e de fácil processabilidade falhou devido, principalmente, à instabilidade dos materiais orgânicos ao ambiente[2].

Em 1987, C. Tang e S. VanSlyke apresentaram o primeiro dispositivo emissor de luz eficiente baseado em materiais orgânicos funcionando a baixa tensão (menos que 10 V)[20]. Mas eles não usaram polímeros conjugados, e sim moléculas conjugadas, em duas camadas: uma camada de uma molécula aromática diamina, transportadora de buracos e bloqueadora de elétrons; e outra camada de uma molécula fluorescente pertencente à classe dos complexos metálicos de quelato, tris-(8-hidróxido quinolina) alumínio (Alq_3), transportador de elétrons e responsável pela emissão do dispositivo. A atenção foi, então, voltando-se dos materiais dopados condutores para os materiais semicondutores conjugados em sua forma pristina.

Em 1990, outro grande impulso foi dado por Burroughes *et al*, com o desenvolvimento do primeiro dispositivo eficiente emissor de luz baseado em polímeros conjugados[21]. O material utilizado foi o poli(p-fenileno vinileno), mas a estrutura do dispositivo era de apenas uma camada, funcionando a uma tensão próxima a 20 V.

Desde então, muito esforço tem sido concentrado nesta área por cientistas, tanto em empresas quanto em Universidades, tentando otimizar os dispositivos e entender os fenômenos relacionados a estes materiais. Atualmente, há relatos de uma eficiência quântica interna⁵ de conversão próxima a 100%, chegando a uma

⁵A eficiência quântica interna é definida como a razão entre o número de fótons gerados dentro

eficiência quântica externa⁶ de quase 20%[22], a mais alta obtida até o presente momento. A sua eficiência luminosa atingiu 29 lm/W, quase o dobro de uma lâmpada incandescente comum de 100 W. Uma das maiores eficiências luminosas foi obtida por He *et al*, chegando a 52 lm/W a uma tensão de operação de apenas 2,75 V, com uma eficiência quântica externa de 13%[23]. Mas a maior eficiência luminosa obtida até o presente momento é de 110 lm/W, por uma empresa alemã chamada NovaLed[24]. Para obter eficiências e luminosidades tão altas a tensões tão baixas faz-se uso de materiais fosforescentes, capazes de coletar éxcitons triplete para a emissão radiativa, e/ou camadas dopadas, que otimizam o transporte dentro do dispositivo.

Atualmente o desenvolvimento nesta área já é grande a ponto de permitir a comercialização de produtos utilizando esta tecnologia. No final de 1997 a Pioneer introduziu no mercado o primeiro equipamento a utilizar a tecnologia dos dispositivos orgânicos: um rádio automotivo[25]. A partir daí, novos produtos e protótipos surgem a cada ano, com displays baseados em dispositivos orgânicos.

1.3 Blendas de Materiais Orgânicos

Dispositivos emissores de luz orgânicos podem ser construídos de diferentes maneiras. Ao utilizar uma única camada orgânica, tem-se um ganho no tempo de construção e na facilidade de fabricação dos dispositivos, tornando o custo de produção mais barato. Mas, em geral, estes dispositivos não são suficientemente eficientes para uma possível comercialização. Dispositivos utilizando multicamadas são mais eficientes, mas tornam o processo de produção mais caro, principalmente quando envolve a sublimação em vácuo dos materiais. O número de camadas pode variar, sendo que os dispositivos mais simples são constituídos de 2 camadas, uma de um material transportador de elétrons (ETM) e outra de um material transportador de buracos (HTM); os mais sofisticados contêm até 5 camadas orgânicas, contendo também camadas bloqueadoras e de recombinação.

Outra alternativa de construção é utilizando blendas de dois ou mais materiais, sendo as mais simples constituídas de um ETM e um HTM. Os trabalhos apresentados na literatura tratam principalmente de blendas poliméricas, sendo muito poucos os que tratam sobre blendas moleculares. Ao se trabalhar com moléculas,

do dispositivo e o número de portadores de carga injetados.

⁶A eficiência quântica externa é definida como a razão entre o número de fótons emitidos para fora do dispositivo e o número de portadores de carga injetados.

em geral, utiliza-se camadas dopadas, que se diferenciam de blendas por serem uma mistura em que um dos materiais é introduzido a pequenas porcentagens em peso, apenas para criar portadores livres no material hospedeiro. Na blenda, as proporções podem variar, mas há a formação de um estado intermediário contendo as propriedades dos dois materiais.

Existe relato na literatura de OLEDs construídos com blendas poliméricas utilizando derivados de politiofeno que emitem em diferentes cores de acordo com a tensão[26]. Este tipo de dispositivo também já foi desenvolvido com um derivado de PPV em blenda com PVK, um polímero HTM[27]. Emissão branca foi observada utilizando derivados de politiofeno em blenda com PMMA, um polímero isolante[28]. Em algumas blendas poliméricas descobriu-se que transferência de energia do tipo Förster⁷ ocorre de materiais com uma banda de energia maior para materiais com uma banda de energia menor[29, 30, 31]. Diversos trabalhos na literatura demonstram que blendas poliméricas podem ser mais eficientes e produzir maior intensidade luminosa que dispositivos bicamada utilizando os mesmos materiais[32, 33, 34, 35, 36] embora isto dependa dos materiais utilizados, podendo também piorar as características do dispositivo[37].

Existem ainda trabalhos onde a blenda consiste de um polímero e uma molécula conjugados, obtendo emissão branca via mecanismos de transferência de energia tipo Förster ou formação de excíplexes[38]. Nesses dispositivos a blenda é constituída de moléculas conjugadas depositadas por centrifugação, causando segregação de fase e obtendo-se emissão branca via formação de excíplexes[39]. Um trabalho recente mostra, ainda, que blendas formadas por co-sublimação de moléculas conjugadas (uma HTM e outra ETM) pode aumentar o tempo de vida dos OLEDs[40].

Apesar disso, não há relatos ainda de um estudo experimental mais minucioso sobre as propriedades elétricas e óticas das blendas aplicadas a OLEDs, principalmente utilizando moléculas conjugadas. Há, portanto, a necessidade de comparação de modelos teóricos desenvolvidos com a parte experimental, de forma a comprovar a teoria ou servir de guia para o aperfeiçoamento destes modelos. Dessa maneira, será possível entender os mecanismos microscópicos de funcionamento destes dispositivos e otimizar as suas propriedades.

⁷Também chamada de transferência ressonante, a transferência de energia tipo Förster ocorre através de uma interação dipolo-dipolo, onde a mudança do dipolo de uma molécula produz um campo que induz a emissão estimulada de outra molécula. Pode-se pensar que é um processo no qual uma molécula absorve um fóton antes da outra molécula terminar de emití-lo[8].

1.4 Modelo Teórico de Otimização de Blendas

A presente seção aborda o modelo teórico mais recente sobre otimização elétrica em blendas de materiais orgânicos. Será feita uma breve descrição do modelo, para maiores detalhes sugere-se ver Ref. [41]. O modelo aborda as curvas características densidade de corrente versus tensão ($J \times V$) para dispositivos construídos com blendas a diferentes concentrações (r) de um material transportador de buracos (HTM) e um material transportador de elétrons (ETM). A concentração é dada em função do HTM: $r = [HTM]/([HTM] + [ETM])$.

É feita uma discussão sobre a mobilidade efetiva da blenda a diferentes concentrações, analisando-se também a influência dos contatos. A condição ótima para um dispositivo baseado em blendas seria, então, a concentração na qual se obtém a maior densidade de corrente a uma mesma tensão. Isto implica numa maior injeção de portadores, aumentando a probabilidade de haver recombinação radiativa, aumentando a intensidade da emissão luminosa do dispositivo. Dessa forma, na condição ótima há um menor consumo de energia.

O modelo considera injeção bipolar em dispositivos camada única, e é baseado em quatro suposições: (i) inexistência de armadilhas profundas; (ii) mobilidade independente do campo para buracos e elétrons; (iii) mecanismo de recombinação tipo Langevin; (iv) contribuição desprezível da corrente de difusão. O modelo assume, ainda, uma dependência do tipo $J \approx V^2$, advinda de contatos ôhmicos entre os eletrodos e a camada orgânica, levando a uma corrente limitada por carga espacial. O contato do eletrodo com o material orgânico é plano, levando a uma condição de curvas equipotenciais planas e uniformes na interface com a camada orgânica.

Baseado em resultados experimentais, considera-se, ainda, que as mobilidades efetivas das blendas variam com a concentração de acordo com uma lei de potência da forma:

$$\mu_e(r) = \alpha(\beta + r)^{-n} \quad (1.6)$$

$$\mu_h(r) = \alpha'(\beta' + 1 - r)^{-n'} \quad (1.7)$$

onde μ_e é a mobilidade de elétrons, μ_h é a mobilidade de buracos, α , α' , β e β' são parâmetros, r é a concentração de HTM na blenda e n e n' são os expoentes relativos à mobilidade efetiva de elétrons e buracos das blendas respectivamente. Como na literatura existem resultados experimentais mostrando diferentes variações com os expoentes, expoentes baixos e altos são analisados. Expoentes baixos são

considerados como $1 \lesssim n$ e $n' \lesssim 3$, e expoentes altos são considerados como $3 \lesssim n$ e $n' \lesssim 6$. Diferentes valores de mobilidade, tanto de elétrons (μ_e) quanto de buracos (μ_h), para os dois materiais puros são utilizados no cálculo, podendo-se dessa forma comparar com diferentes materiais cujas mobilidades são conhecidas.

Para baixos expoentes, a mobilidade dos portadores majoritários (elétrons no caso do ETM e buracos no caso do HTM) não influi muito na forma da dependência da densidade de corrente com a concentração a uma mesma tensão. Existem duas condições que minimizam a potência dissipada pelo dispositivo: r próximo de 0,25 e r próximo de 0,75. Nestas condições, r igual a 0,5 não é uma condição de mínimo, como somos induzidos a pensar. E as piores condições se localizam nos materiais puros e a concentrações altas. Mas quando se altera a mobilidade dos portadores minoritários, há uma forte dependência da condição de otimização com a concentração. Os resultados podem ser resumidos da seguinte forma: se $\mu_e(HTM) < \mu_h(ETM)$, então $V/J^{1/2}$ cresce com o acréscimo da concentração de HTM, sem existir nenhum mínimo relevante; se $\mu_e(HTM) > \mu_h(ETM)$, então $V/J^{1/2}$ decresce com o aumento da concentração de HTM, novamente sem haver nenhum mínimo. A figura 1.7 i, retirada de [41], ilustra estes resultados.

Além da mobilidade, a qualidade dos contatos também é analisada no modelo. Quatro casos são considerados: (i) boa qualidade do contato injetor de elétrons e má qualidade do contato injetor de buracos; (ii) má qualidade do contato injetor de elétrons e boa qualidade do contato injetor de buracos; (iii) boa qualidade dos dois contatos injetores e (iv) má qualidade dos dois contatos injetores. O contato do catodo com a camada orgânica é chamado B_c , e a sua qualidade é maior quanto mais próximo da unidade, com valor 1 para uma injeção de elétrons perfeita. O contato do anodo é chamado B_a , e sua qualidade é melhor quanto mais próximo do nulo, com valor 0 para uma aceitação de elétrons perfeita. Os cálculos são feitos com base na relação B_c/B_a . Os resultados indicam que o contato com a melhor qualidade favorece uma condição de otimização na qual a concentração do material que transporta o portador mais injetado é maior. Por exemplo, se o contato do catodo é melhor, a condição ótima tenderá a ser a uma maior concentração de ETM. Mas, a mobilidade dos portadores minoritários ainda tem uma maior influência do que a qualidade dos contatos, como pode ser visto na figura 1.7 ii (b) e (c).

Para altos expoentes, as condições de otimização se alteram. Ao invés de valores definidos, existe um intervalo de valores com quase o mesmo valor de $V/J^{1/2}$. Entre r igual a 0,4 e 0,6 existe um platô mínimo, onde pequenas flutuações ocorrem

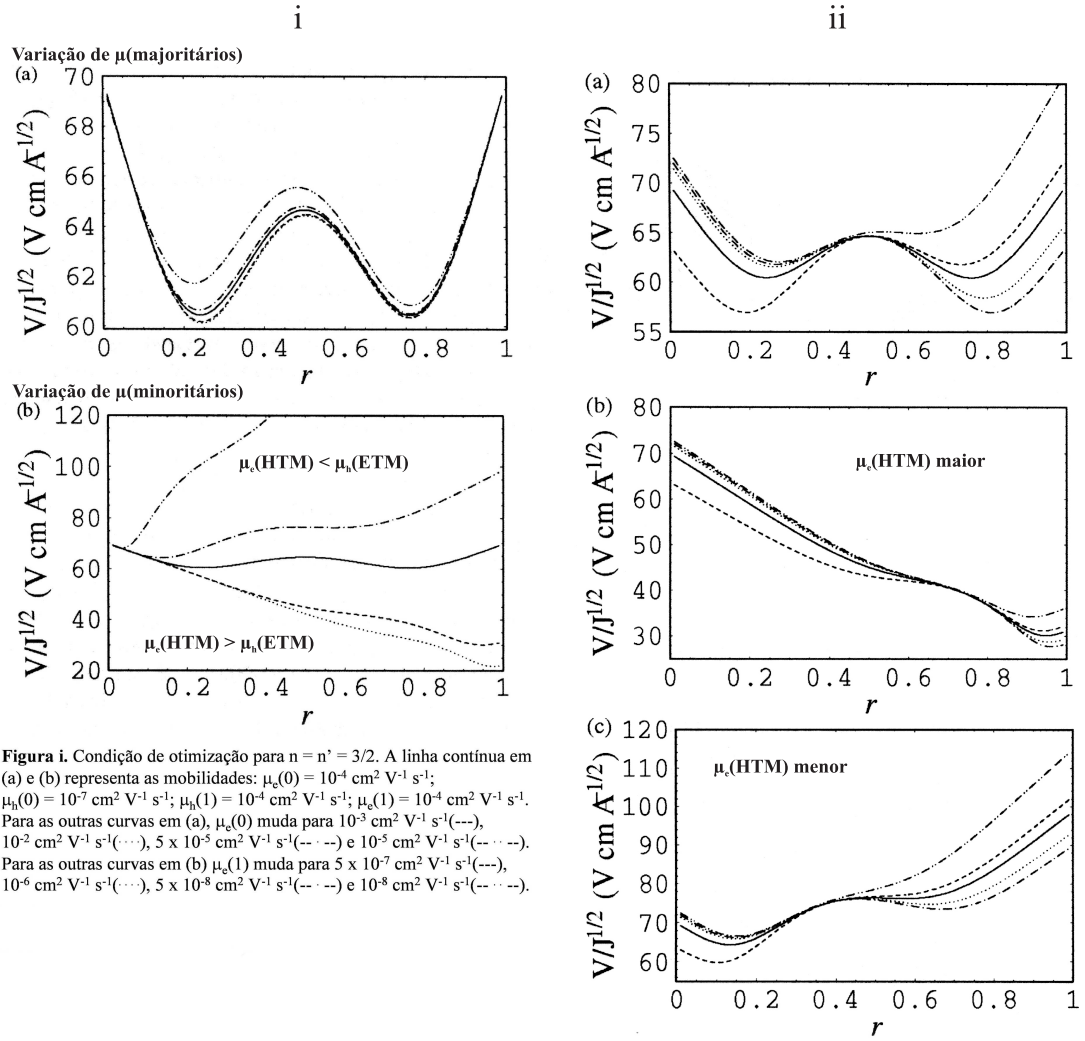


Figura i. Condição de otimização para $n = n' = 3/2$. A linha contínua em (a) e (b) representa as mobilidades: $\mu_c(0) = 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $\mu_h(0) = 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $\mu_h(1) = 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $\mu_c(1) = 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Para as outras curvas em (a), $\mu_c(0)$ muda para $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (---), $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (····), $5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (---) e $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (---). Para as outras curvas em (b) $\mu_c(1)$ muda para $5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (---), $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (····), $5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (---) e $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (---).

Figura ii. Condição de otimização para $n = n' = 3/2$ e diferentes B_c e B_a , sendo $B_c/B_a = 0,9995/0,0005$ (---); $0,9999/0,0009$ (- - -); $0,9992/0,0002$ (····); $0,9991/0,0001$ (---); $0,999/0,004$ (---). Em (a) todas as curvas são calculadas considerando as mesmas mobilidades para a linha contínua na figura i(a). Em (b) e (c) $\mu_c(1)$ muda, respectivamente, para $5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Figura 1.7: Resultados obtidos utilizando expoentes altos. A figura (i) mostra a variação com a mobilidade dos materiais, e a figura (ii) mostra a influência dos contatos. Retirado da Ref. [41]

com diferentes valores da mobilidade dos portadores majoritários. Mas, novamente, diferentes valores da mobilidade dos portadores minoritários alteram significativamente a tendência da curva, assim como para expoentes baixos, embora mantendo alguma semelhança na forma da curva. A mesma relação entre as mobilidades dos

portadores minoritários obtida para expoentes baixos é válida também para o caso de expoentes altos. Ou seja, se $\mu_e(HTM) < \mu_h(ETM)$, então $V/J^{1/2}$ cresce com o acréscimo da concentração de HTM, sem existir nenhum mínimo relevante; se $\mu_e(HTM) > \mu_h(ETM)$, então $V/J^{1/2}$ decresce com o aumento da concentração de HTM, novamente sem haver nenhum mínimo. Veja a figura 1.8 i. A qualidade dos contatos também foi analisada para este caso, e o resultado obtido foi uma sensibilidade menor que para o caso anterior, embora a dependência da condição de otimização com a concentração sofra o mesmo efeito, em escala menor. Ou seja, o contato com a melhor qualidade favorece uma condição de otimização na qual a concentração do material que transporta o portador mais injetado é maior. Por exemplo, se o contato do catodo é melhor, a condição ótima tenderá a ser a uma maior concentração de ETM. Ver a figura 1.8 ii.

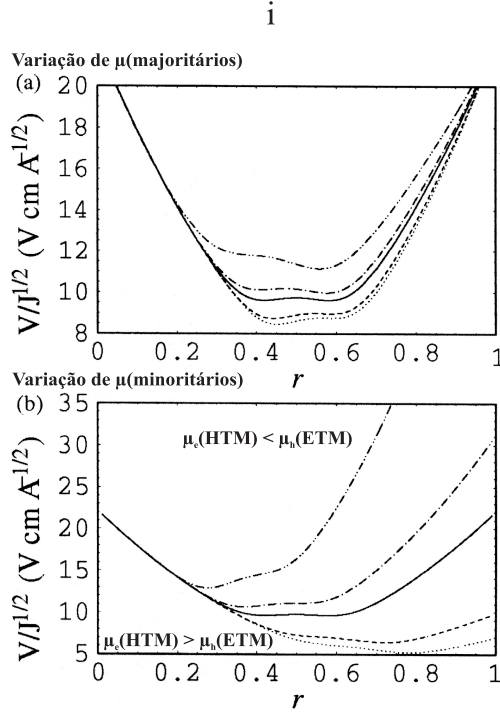


Figura i. Condição de otimização para $n = n' = 6$. A linha contínua em (a) e (b) representa as mobilidades: $\mu_c(0) = 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $\mu_h(0) = 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $\mu_h(1) = 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $\mu_c(1) = 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Para as outras curvas em (a), $\mu_c(0)$ muda para $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (---), $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (---), $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (---) e $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (---). Para as outras curvas em (b) $\mu_h(1)$ muda para $5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (---), $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (---), $5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (---) e $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (---).

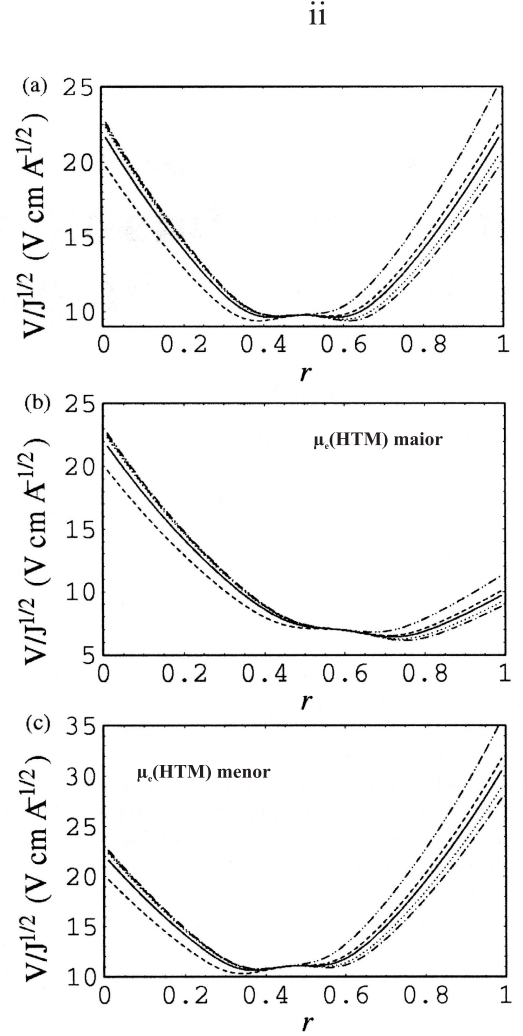


Figura ii. Condição de otimização para $n = n' = 6$ e diferentes B_c e B_a , sendo $B_c/B_a = 0,9995/0,0005$ (---); $0,9999/0,0009$ (---); $0,9992/0,0002$ (---); $0,9991/0,0001$ (---); $0,999/0,004$ (---). Em (a) todas as curvas são calculadas considerando as mesmas mobilidades para a linha contínua na figura i(a). Em (b) e (c) $\mu_c(1)$ muda, respectivamente, para $5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Figura 1.8: Resultados obtidos utilizando expoentes altos. A figura (i) mostra a variação com a mobilidade dos materiais, e a figura (ii) mostra a influência dos contatos. Retirado da Ref. [41]

Capítulo 2

Métodos Experimentais

Este capítulo aborda os detalhes dos processos experimentais envolvidos tanto na construção de amostras, abrangendo limpeza e padronização dos substratos, deposição de filmes orgânicos e construção de dispositivos, quanto nas medidas realizadas.

2.1 Materiais Orgânicos

A molécula 4,7-bis(piridina-2-iletinil)-2,1,3-benzotiadiazol (BPYB) foi sintetizada no Departamento de Química da UFRGS pelo grupo de pesquisa liderado pelo prof. Jairton Dupont, e foi utilizada como material transportador de buracos (HTM). Apesar de não ter sido medida a sua mobilidade de elétrons e buracos, os seus níveis de energia estimados são favoráveis à injeção de buracos. Além disso, este material apresentou grande emissão fluorescente em solução, sendo, portanto, também um bom candidato para a utilização como material emissor. A molécula tris-(8-hidróxido quinolina) alumínio (Alq_3) é comprada da Aldrich e é utilizada como recebida, sendo o material transportador de elétrons (ETM). Pois a sua mobilidade de elétrons é maior que a mobilidade de buracos. Além disso, este material pode ser utilizado também como material emissor devido à sua alta eficiência fluorescente em estado sólido. Para a formação de filmes com estas duas moléculas utiliza-se o processo de sublimação em vácuo, notando-se que as temperaturas de sublimação são muito próximas. A blenda polimérica poli(3,4-etilenodioxitiofeno)-poli(estireno) (PEDOT:PSS) é comprada da Bayer e sua utilização é descrita posteriormente. Para a formação de filmes de PEDOT:PSS utiliza-se a técnica de deposição por centrifu-

gação (“*spin-coating*”). O PEDOT:PSS é uma blenda dopada e tem a característica de formar contatos ôhmicos com os eletrodos inorgânicos, sendo comumente considerada um eletrodo orgânico. Uma das vantagens de se utilizar este material é a sua alta função trabalho (maior que grande parte dos eletrodos transparentes mais utilizados, como o ITO por exemplo), facilitando a injeção de buracos. As estruturas químicas destes materiais são mostradas na figura 2.1.

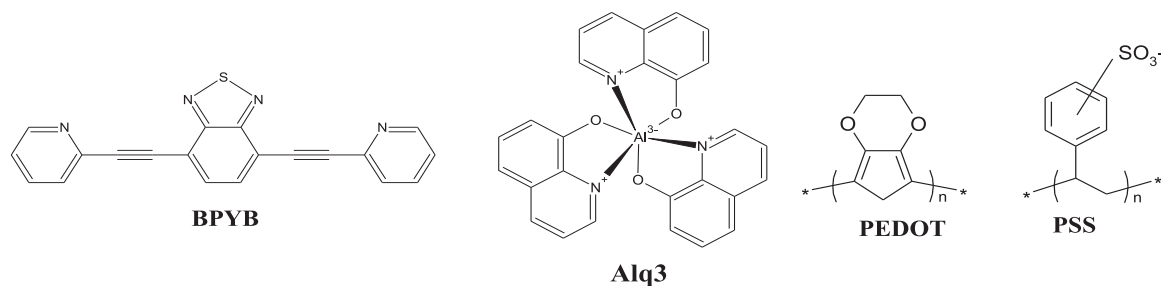


Figura 2.1: *Estrutura química dos diferentes materiais orgânicos utilizados no trabalho. Da direita para a esquerda: blenda polimérica condutora PEDOT:PSS, molécula transportadora de elétrons Alq_3 e molécula BPYB.*

2.2 Preparação de Amostras

2.2.1 Limpeza dos Substratos

Os substratos utilizados neste trabalho são vidro e óxido de estanho dopado com flúor (FTO) depositado sobre vidro. As lâminas de vidro são de microscopia ótica, sendo suas dimensões $25,4 \text{ mm} \times 76,2 \text{ mm}$, tendo de 1 mm a 1,2 mm de espessura. Para o trabalho desenvolvido dentro do laboratório estas lâminas são muito grandes, sendo necessário cortá-las em lâminas menores. Corta-se uma lâmina desta em 8 partes, sendo 7 de dimensões $25,4 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ aproveitáveis, e o restante é descartado. A lâmina de vidro com FTO depositado foi comprada da Flexitec - Eletrônica Orgânica. A camada de FTO tem espessura média de $0,64 \mu\text{m}$, rugosidade média de 25 nm e resistência de filme entre $10 \Omega/\square$ e $20 \Omega/\square$, variando de lâmina a lâmina. O substrato de vidro coberto com FTO apresenta transmitância maior que 50% dentro da região do espectro visível. A figura 2.2 mostra os espectros de transmitância de uma lâmina de vidro e de uma lâmina de vidro coberta de FTO.

O procedimento de limpeza é o mesmo para ambos os substratos. Primeiramente as lâminas são colocadas em banho de ultra-som em acetona por 20 minutos para remoção de sujeira e gordura. Em seguida, são colocadas novamente em banho de ultra-som por 20 minutos em isopropanol, para remoção de qualquer resíduo de acetona que tenha ficado nas lâminas. Por último, são colocadas em banho de ultra-som por 20 minutos em água deionizada para a remoção de resíduos de isopropanol. As lâminas são, então, secas em jato de nitrogênio e estão prontas para uso.

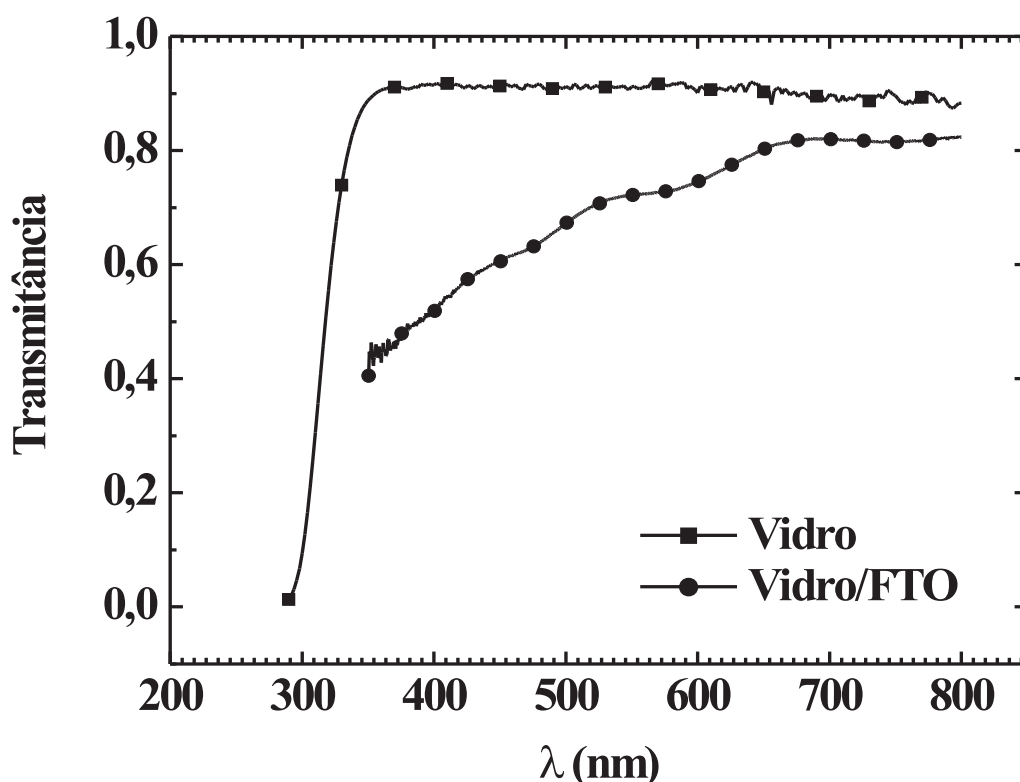


Figura 2.2: *Transmitâncias da lâmina de vidro e da lâmina de vidro coberta com FTO utilizadas neste trabalho.*

2.2.2 Corrosão do FTO

As lâminas compradas contendo o óxido condutor têm toda a sua superfície revestida pelo FTO. Para a construção dos dispositivos é necessário que uma parte

da lâmina não seja condutora, ou seja, que não tenha FTO, para que não haja curto-circuito do contato inferior (FTO) com o superior (metal). Logo, é necessário retirar o FTO de parte da superfície da lâmina. Primeiramente pinta-se a região da lâmina que não será corroída com esmalte de unha para proteger o FTO. Em seguida, espalha-se pó de zinco dissolvido em água deionizada sobre o FTO descoberto. Após secagem do pó de zinco em estufa a 80 °C, mergulha-se a lâmina em solução 1:1 de ácido clorídrico e água deionizada. A reação que se segue retira o óxido não protegido pelo esmalte da lâmina de vidro, pois a reação do ácido clorídrico com o zinco reduz o óxido de estanho, dissolvendo o filme e liberando estanho metálico[42, 43, 44, 45]. Esta operação é repetida até que todo o óxido seja corroído, restando FTO apenas na região protegida pelo esmalte. Em seguida é feita a limpeza das lâminas como descrito anteriormente, tomando cuidado para que não haja resquícios de esmalte nas lâminas. Com esta técnica é possível ter uma variedade muito grande de formas de contatos, permitindo padronização geométrica em dispositivos emissores de luz.

2.2.3 Deposição de Filmes para Voltametria Cíclica e Deposição de PEDOT:PSS

Os filmes para as medidas de voltametria cíclica são depositados por deposição simples (“*casting*”) em substratos de vidro cobertos por um filme de ouro. A deposição simples consiste em dissolver o material orgânico e, com uma pipeta, pingar solução sobre o substrato desejado. Após secagem do solvente, se obtém o filme orgânico depositado. Solução da molécula BPYB em clorofórmio destilado foi utilizada para este tipo de deposição. A deposição simples é uma técnica parecida com a deposição por centrifugação, ou “*spin-coating*”. A diferença é que nesta última, além de pingar a solução sobre o substrato, este é rotacionado em seguida, espalhando o material orgânico. Ao contrário da deposição simples, onde a espessura é controlada apenas pela concentração da solução e pela quantidade de solução depositada, na deposição por centrifugação ela pode ser controlada inclusive alterando-se a velocidade de rotação do substrato. A espessura final da camada é dada aproximadamente pela expressão[2]:

$$d \propto \frac{\gamma \times \beta}{v^{1/2}} \quad (2.1)$$

onde d é a espessura do filme, γ é a viscosidade da solução utilizada na deposição, β é a concentração da solução e v é a velocidade de rotação. Em geral, os filmes obtidos por deposição por centrifugação são mais homogêneos e mais finos que os

filmes obtidos por deposição simples. Mas, para a voltametria cíclica, filmes mais espessos dão medidas mais claramente definidas, sendo, então, utilizada a técnica de deposição simples. Um filme de ouro sobre o vidro é necessário para fazer o contato elétrico do filme orgânico com o potenciostato.

Os filmes de PEDOT:PSS são depositados por deposição por centrifugação sobre FTO. Este material é adquirido na forma de solução em água. Antes de sua utilização, esta é posta em cuba ultrasônica por 1 minuto para a melhor dissolução e homogeneização do material orgânico na água. A deposição é feita com uma seringa de vidro, onde dentro desta é utilizado um papel filtro e um pequeno chumaço de algodão para servirem como filtro das partículas maiores. Utilizando uma rotação de aproximadamente 2500 rpm por aproximadamente 60 segundos obtém-se um filme com uma espessura média de 60 nm.

2.2.4 Deposição de Filmes para Medidas Óticas, Elétricas e de AFM

Os filmes utilizados em medidas óticas são depositados sobre vidro, enquanto que os filmes utilizados em medidas elétricas e de AFM são depositados sobre FTO. A técnica utilizada é deposição por sublimação. O material orgânico, ou seja, as blendas de BPYB e Alq₃, são sublimadas utilizando-se um cadinho de tungstênio ou tântalo, sob vácuo próximo a 6×10^{-6} torr. Os dois materiais são misturados no mesmo cadinho para sublimação conjunta, e pesados numa balança de precisão Microtec HR-202. Esta técnica permite obter filmes bastante homogêneos com espessuras finas (da ordem de dezenas de nanômetros). O controle da espessura pode ser feito alterando-se a quantidade de material orgânico sublimado ou alterando-se a distância do substrato até o cadinho. Neste último caso é preciso ter cuidado, pois se a distância for muito pequena os filmes não serão homogêneos. Ao sublimar, o material orgânico se espalha aproximadamente num cone esférico. Portanto, é preciso que a distância do cadinho ao substrato (dependendo também do tamanho do substrato) seja suficiente para que a distância do cadinho a todos os pontos da superfície da amostra possa ser considerada aproximadamente igual.

2.2.5 Deposição de Contatos Metálicos Superiores

Os contatos metálicos superiores também são depositados por evaporação sob vácuo próximo de 6×10^{-6} torr, tomando-se o cuidado de utilizar um cadinho adequado para cada material evaporado. Como os metais evaporam a temperaturas altas, é preciso ter alguns cuidados para não danificar o material orgânico. Utilizar um anteparo (“*shutter*”) para proteger a amostra enquanto o metal ainda está fundido, e não começou a evaporar, evita que o calor excessivo degrade o material orgânico. Além disso, manter o substrato a uma boa distância do cadinho também evita a degradação enquanto o metal está evaporando e formando o contato superior. Os metais evaporados utilizados neste trabalho são o cálcio e o alumínio, sendo este último evaporado logo após o cálcio para servir como camada protetora. Para a sua evaporação utilizam-se cadinhos de tungstênio.

2.2.6 Encapsulamento

O encapsulamento foi utilizado em amostras que utilizam cálcio como eletrodo superior. O cálcio é um metal instável em condições ambientes, reagindo muito facilmente com o oxigênio, tanto do ar atmosférico quanto da água, formando óxido de cálcio (que não é condutor). Portanto, ao se trabalhar com eletrodos de cálcio é preciso fazê-lo em atmosfera controlada, usando-se vácuo ou câmara de atmosfera controlada (“*glove box*”). Mas nem todas as medidas podem ser feitas com as amostras dentro da câmara de atmosfera controlada. O encapsulamento destas amostras com polisobuteno (PIB) foi a solução encontrada para se trabalhar com cálcio em atmosfera ambiente[46]. Logo após a evaporação do cálcio sobre o material orgânico, a amostra é levada rapidamente para a câmara de atmosfera controlada, onde o encapsulamento é iniciado. Para encapsular basta pingar uma certa quantidade de PIB sobre a amostra e, em seguida, colocar sobre o PIB uma lâmina de vidro. A lâmina de vidro faz pressão no PIB, que se espalha por toda a amostra, evitando o contato do cálcio com a atmosfera e sua oxidação. Durante o processo de capilarização o PIB expulsa o oxigênio e a umidade da região compreendida entre o dispositivo e o vidro de cobertura[46, 47]. Além disso, por ser hidrofóbico e possuir baixíssima concentração de oxigênio, o PIB protege o material orgânico da oxidação que causa a sua degradação[48].

A figura 2.3 mostra os passos da construção dos dispositivos: (a) substrato de vidro coberto de FTO como recebido; (b) substrato de vidro com filme de FTO pa-

dronizado após processo de corrosão; (c) filme orgânico depositado sobre o FTO por evaporação ou deposição por centrifugação; (d) evaporação dos contatos metálicos superiores; (e) encapsulamento dos dispositivos.

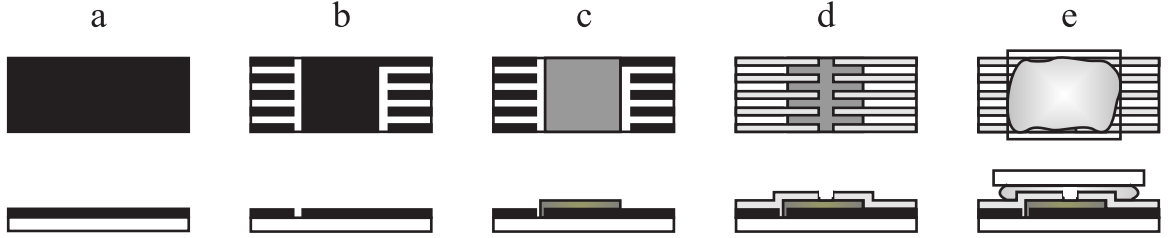


Figura 2.3: *Etapas da confecção das amostras para medidas elétricas:*

- a) lâmina de vidro coberta com FTO tal como recebido;
- b) lâmina de vidro com FTO padronizado após corrosão;
- c) depósito da camada orgânica;
- d) depósito do contato metálico superior;
- e) encapsulamento do dispositivo.

2.3 Medidas de Espessura e Rugosidade

As medidas de espessura e rugosidade são feitas utilizando um perfilômetro Dektak³ da Veeco Instruments. Este equipamento tem uma ponta de diamante de $12,5 \mu\text{m}$ de raio que, ao percorrer a superfície da amostra traça, o seu perfil. Os valores de rugosidade que aparecem neste trabalho são da rugosidade R_a , definida como a média aritmética dos valores absolutos da distância entre a ponta do perfilômetro e a linha média da superfície ao longo da distância varrida[49]. A linha média da superfície é definida de tal modo que as áreas do perfil sobre e sob a linha média são iguais[50, 51]. Desta forma, a expressão da rugosidade R_a é dada por:

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |m - z| dx, \quad (2.2)$$

sendo

$$m = \frac{1}{L} \int_0^L z dx, \quad (2.3)$$

onde L é a distância percorrida pela ponta do perfilômetro, m é a linha média e z é a posição vertical da ponta do perfilômetro.

A medida da espessura dos filmes é feita riscando-se a amostra com uma ponta fina até o filme ser eliminado revelando o substrato. Ao fazer o perfil da superfície, a espessura é medida como a diferença entre o fundo do risco e a linha média da superfície[52], conforme a figura 2.4.

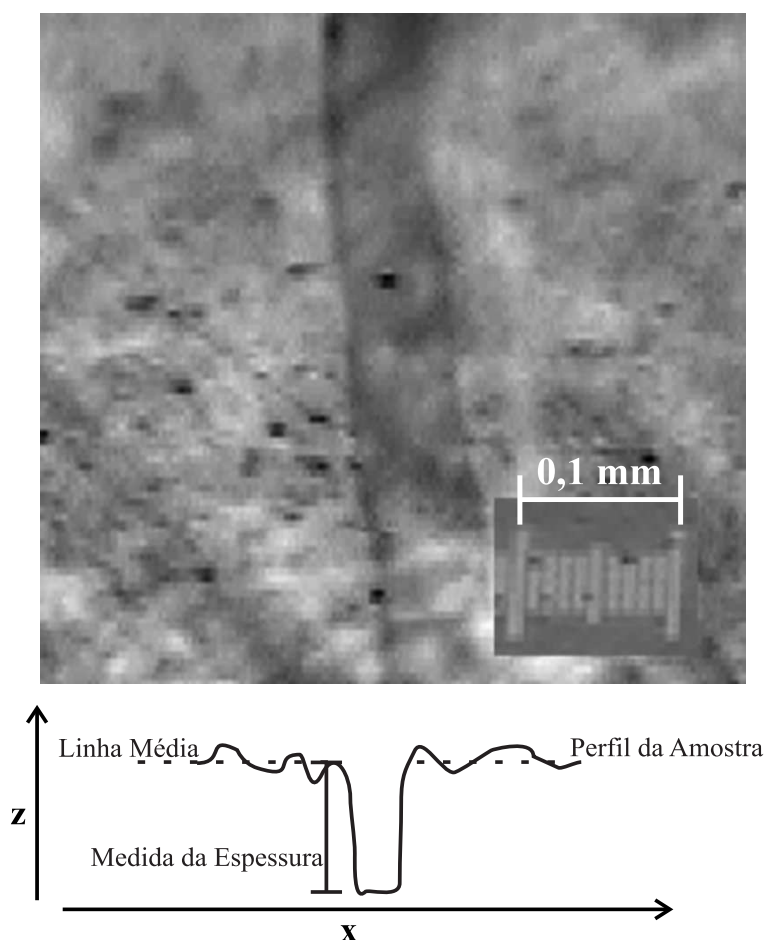


Figura 2.4: *Esquema de uma medida de espessura. A imagem mostra o risco feito na amostra para a realização da medida, enquanto que o desenho representa o perfil obtido pelo perfilômetro. A espessura é estimada entre a parte mais profunda do perfil (onde é o risco) e a linha média da superfície.*

2.4 Medidas de Voltametria Cíclica

As medidas de voltametria cíclica foram feitas em uma célula eletroquímica típica de três eletrodos, onde se dissolve um eletrólito em um solvente composto

a solução eletrolítica. O eletrólito é necessário porque o solvente normalmente não é condutor iônico, e os íons são necessários para a corrente fluir entre os eletrodos fechando o circuito elétrico. Além da célula, são necessários três eletrodos: o de trabalho, o de referência e o contra-eletródo[53]:

- eletrodo de trabalho: neste eletrodo se conectará a amostra a ser estudada, neste caso, o filme da molécula BPYB depositado sobre ouro;
- contra-eletródo: o objetivo deste eletrodo é suprir a corrente requerida pelo eletrodo de trabalho, sem, de nenhuma forma, limitar a resposta medida na célula. Para tal utilizou-se grafite;
- eletrodo de referência: este eletrodo possui potencial constante e por isso é utilizado como referência. Assim, torna-se possível controlar o potencial aplicado no eletrodo de trabalho. Dessa forma, a corrente flui entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletródo e o potencial é controlado entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência. Em solução aquosa utilizou-se o eletrodo de Ag/AgCl/KCl.

O potenciostato é o equipamento que produz uma perturbação no sistema, sendo a resposta monitorada pelo computador. A perturbação seria, então, a rampa de potencial aplicada na célula por um determinado tempo, e a resposta medida seria a corrente no circuito em cada potencial aplicado em relação ao eletrodo de referência. O potenciostato utilizado neste trabalho é o MQPG-01 da Microquímica, e para as medidas da molécula BPYB foi utilizado como solução eletrolítica água deionizada e perclorato de lítio ($LiClO_4$) a 0,5 mol/L.

Ao fazer o voltamograma, no eletrodo de trabalho ocorre uma reação de oxidação (ou redução) e no contra-eletródo a redução (ou oxidação), dependendo do potencial aplicado na célula. Frequentemente faz-se o estudo eletroquímico borbulhando N_2 ou outro gás inerte na solução eletrolítica. O objetivo é impedir que o oxigênio do ar distorça os dados referentes à determinação do potencial de interesse (por exemplo, determinação dos níveis de energia). A figura 2.5 ilustra uma célula eletroquímica contendo os três eletrodos e o potenciostato.

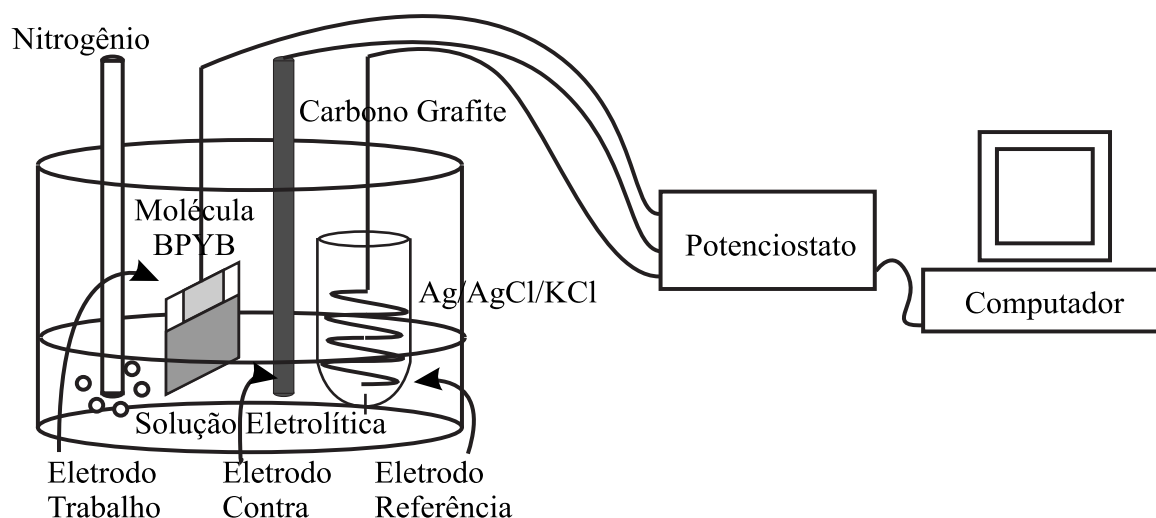


Figura 2.5: Esquema de uma célula eletroquímica típica acoplada ao computador e contendo os três eletrodos e a solução eletrolítica.

2.5 Medidas de Absorbância e Fotoluminescência

As medidas de absorbância são feitas utilizando um espectrômetro HP8452 do Laboratório de Pesquisa do Departamento de Química da UFPR. Como o material orgânico está depositado sobre vidro e o objetivo é determinar apenas a sua absorbância, é preciso subtrair a absorbância do vidro. Para isto, faz-se uma medida de absorbância de uma lâmina de vidro limpa, utilizada como referência. Em seguida, faz-se a medida do filme orgânico depositado sobre o vidro. O próprio programa do equipamento já faz a subtração do espectro do vidro, obtendo-se apenas a absorbância do material orgânico. A absorbância é definida como: $A = \log(\phi_0/\phi)$, onde ϕ_0 é a intensidade da luz que chega na amostra e ϕ é a intensidade da luz que consegue atravessar a amostra. Elas estão relacionadas através da chamada Lei Exponencial da Absorção: $\phi = \phi_0 \cdot e^{-\alpha \cdot d}$, onde α é o coeficiente de absorção e d é a espessura da camada absorvedora. O coeficiente de absorção pode, então, ser definido como: $\alpha = 2,3026 \cdot (A/d)$ [54].

As medidas de fotoluminescência são feitas com um fluorímetro Hitachi F-4500 pertencente ao Grupo de Dispositivos Optoeletrônicos Orgânicos alocado no Laboratório de Pesquisa do Departamento de Química da UFPR. A amostra é colocada numa posição tal que fique num ângulo de 45° em relação tanto à fonte quanto ao fotodetector. Em seguida, incide-se luz monocromática sobre a amostra,

de preferência na energia de maior absorção para haver maior captura de luz pelo material (intensificando a sua resposta), e obtendo-se, assim, o espectro de emissão do material orgânico. O espectro capturado é o espectro de fotoluminescência para aquela energia de excitação. Este espectro é, em geral, semelhante ao espectro de eletroluminescência de um dispositivo utilizando o material como emissor, uma vez que a fotoluminescência e a eletroluminescência são processos de recombinação radiativa de elétrons da banda de condução e buracos da banda de valência. A diferença é que, na fotoluminescência, elétrons da banda de valência são excitados opticamente para a banda de condução, enquanto que num dispositivo em funcionamento, os elétrons são injetados na banda de condução e retirados da banda de valência através dos eletrodos.

2.6 Medidas Elébricas de Corrente versus Tensão

As medidas elétricas são feitas nos dispositivos utilizando uma fonte de tensão Keithley 230 Programable Voltage Source e um multímetro Keithley 196 System DMM ou Keithley 2010. Conecta-se em série com a amostra um resistor conhecido e em paralelo com o resistor conecta-se o multímetro. A amostra é sempre conectada de modo que, à tensão positiva, o FTO esteja como anodo e o metal como catodo, conforme a figura 2.6. A medida é feita aplicando-se uma rampa de tensão no sistema. Ao aplicar a tensão, o multímetro mede a queda de tensão no resistor e, com isto, obtém-se as informações necessárias. A tensão na amostra é dada por $V_a = V_f - V_r$, onde V_f é a tensão na fonte e V_r é a tensão no resistor. A corrente no sistema é dada por $I = V_r/R$, onde I é a corrente e R é a resistência do resistor. Obtém-se, assim, a curva característica $I \times V$ da amostra. Este sistema de medida evita o uso de um amperímetro para medir a corrente, pois a cada troca de escala o amperímetro altera a sua resistência interna, mudando a configuração do processo de medida.

2.7 Medidas Utilizando o AFM

As imagens da superfície dos filmes orgânicos foram obtidas utilizando um Microscópio de Força Atômica (AFM) Shimadzu SPM-9500J3, através do modo dinâmico. O modo dinâmico foi desenvolvido para medir superfícies sensíveis ao contato mecânico. Este modo é operado com um cantiléver rígido (constante de mola

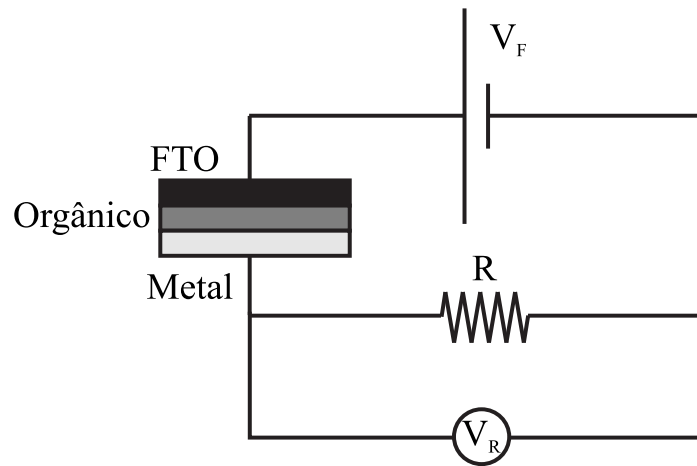


Figura 2.6: *Circuito utilizado para a realização das medidas elétricas.*

$\sim 40 \text{ N/m}$), o qual oscila em torno de sua frequência de ressonância. À medida que a ponta se aproxima da amostra, a sua amplitude de oscilação diminui, devido a forças atrativas ou repulsivas advindas de sua interação com a superfície da amostra. O decréscimo da amplitude quando a ponta está se aproximando da superfície é utilizado como parâmetro para se obter a imagem da superfície. Este modo trabalha mantendo constante a amplitude da oscilação amortecida do cantiléver enquanto a ponta varre a superfície, sendo ajustada através da distância entre a ponta e a amostra. Quando a amplitude de oscilação é grande ($\sim 2 \text{ nm}$), a ponta toca a superfície, por isso esta técnica também é chamada de modo de tateamento (“*tapping mode*”)[55]. Após a formação dos filmes por evaporação as amostras foram guardadas em nitrogênio até o momento da medida.

Capítulo 3

Resultados e Discussão

Este capítulo aborda os resultados obtidos durante o trabalho e discute aspectos importantes relativos ao estudo conduzido. Inicialmente discute-se o coeficiente de absorção de cada blenda e seus respectivos espectros de fotoluminescência. Em seguida um diagrama de níveis de energia da molécula BPYB é proposto baseado no espectro de absorbância e em medidas de voltametria cíclica. Discute-se também as medidas elétricas realizadas com diferentes eletrodos e, finalmente, imagens obtidas por AFM da superfície das blendas nos dois substratos utilizados.

3.1 Medidas de Absorbância

Medidas de absorbância foram feitas para cada blenda, inclusive filmes de Alq₃ (ETM) e BPYB (HTM) puros, no estado sólido. Mas a absorbância depende da espessura das amostras, e como os filmes não têm a mesma espessura, não é possível comparar os resultados através dela. Para comparar as medidas dos diferentes filmes, é preciso fazê-lo através do coeficiente de absorção, que é independente da espessura da camada absorvedora. O coeficiente de absorção é calculado a partir da absorção do material conforme descrito na seção 2.5. A figura 3.1 mostra o espectro do coeficiente de absorção das diferentes blendas em função do comprimento de onda.

Todos os espectros são apresentados até um comprimento de onda de 340 nm, pois abaixo deste valor o vidro utilizado como substrato apresenta transmitância menor que 80%, tornando as medidas não confiáveis. O espectro e o valor máximo do coeficiente de absorção do filme de Alq₃ são semelhantes ao de outros autores[56, 57, 58, 59, 60], sendo aproximadamente $4,3 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$ em 400 nm. Abaixo de 347 nm

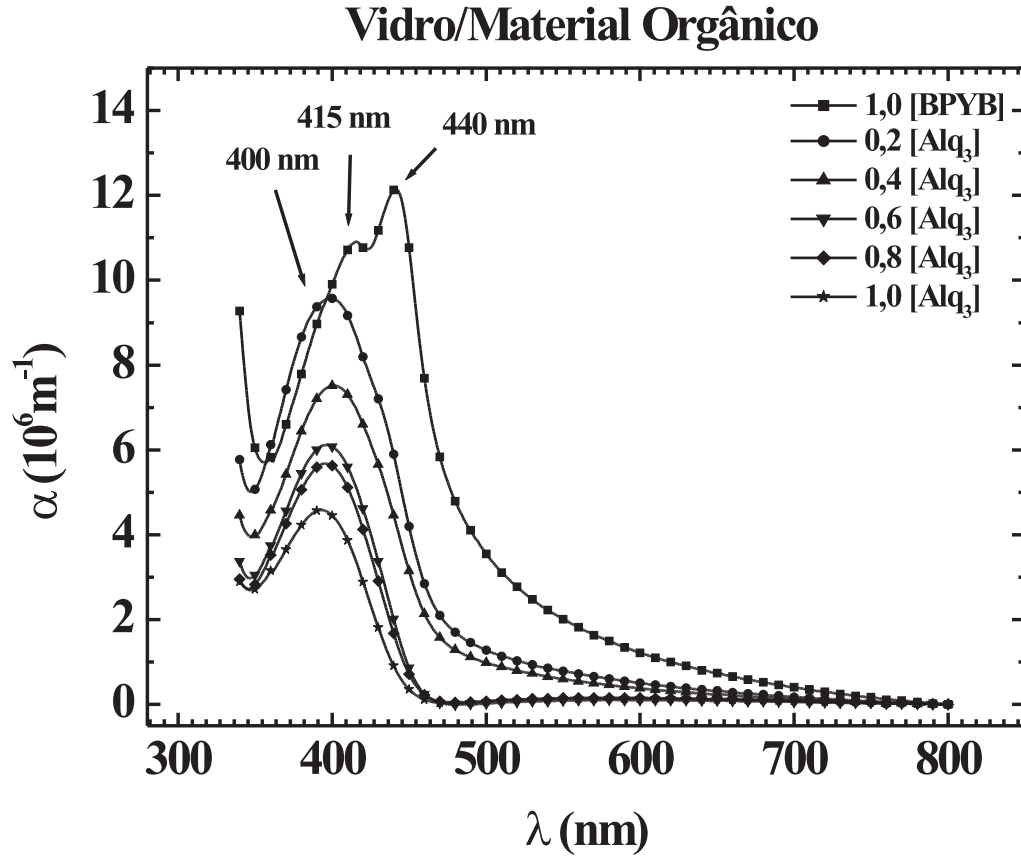


Figura 3.1: Espectro do coeficiente de absorção dos diferentes filmes orgânicos das blendas de Alq_3 :BPYB calculados a partir dos respectivos espectros de absorvância, conforme descrito na seção 2.5.

ocorre um aumento do coeficiente de absorção. Segundo Garbuzov *et al*[56], há um pequeno aumento até aproximadamente 275 nm, havendo, então, um pico centrado em torno de 260 nm. No espectro da molécula BPYB distinguem-se dois picos de absorção: $12,1 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$ em 441 nm e $10,9 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$ em 415 nm. Abaixo de 355 nm também ocorre um aumento no coeficiente de absorção, mas mais acentuado do que para o Alq_3 .

A molécula BPYB tem o coeficiente de absorção maior que o Alq_3 e que todas as blendas. À medida que se adiciona Alq_3 ao BPYB, o coeficiente de absorção diminui, indicando uma menor absorção da camada orgânica. Isto é natural, já que

o material que mais absorve (BPYB) está diminuindo em quantidade na blenda. A tabela 3.1 mostra o coeficiente de absorção máximo de cada blenda e o comprimento de onda. O coeficiente de absorção das blends decresce na ordem: 0,0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 e 1,0 [Alq₃]. Há um pequeno deslocamento para energias maiores do coeficiente máximo à medida que se aumenta a concentração de Alq₃. Mas há uma mudança brusca no espectro quando se adiciona uma pequena quantidade de Alq₃ em BPYB, ou seja, ao passar de 0,0 a 0,2 [Alq₃]. Os dois picos característicos do BPYB são suprimidos e aparece apenas o pico característico do Alq₃.

Tabela 3.1: *Tabela mostrando o valor máximo do coeficiente de absorção de cada filme e em qual comprimento de onda.*

[Alq ₃]	α máximo (10^6 m^{-1})	λ (nm)
0,0	12,1 (pico 1)	441 (pico 1)
0,0	10,9 (pico 2)	415 (pico 2)
0,2	9,5	400
0,4	7,5	401
0,6	6,1	396
0,8	5,7	396
1,0	4,3	394

O fato do coeficiente de absorção diminuir à medida que se aumenta a concentração de Alq₃ indica que o BPYB ainda está absorvendo. Mas a mudança na forma do espectro em relação ao BPYB quando se adiciona pequena quantidade de Alq₃ indica que a transição do estado fundamental para o excitado não é mais a mesma que para o BPYB puro. A energia necessária para excitar o elétron do HOMO para o LUMO aumenta, como pode ser verificado pela extinção da absorção de estados menos energéticos no espectro de absorbância. Ao misturar Alq₃, aparentemente há uma interação molecular entre os dois materiais, afastando as moléculas de BPYB umas das outras (o que explica o deslocamento para o azul) e organizando o filme. Outro fato que pode estar ocorrendo é que a introdução de Alq₃ leve a modificações conformacionais nas moléculas de BPYB, de forma a produzir alterações nos níveis de energia, nas transições e, conseqüentemente, nos espectros.

3.2 Medidas de Fotoluminescência

A medida de fluorescência consiste em incidir luz monocromática na amostra, de preferência na energia de maior absorção, e captar a intensidade de emissão em cada comprimento de onda.

As medidas de fluorescência foram feitas para diferentes comprimentos de onda, variando o comprimento de onda de excitação de 300 nm a 450 nm. Apenas o resultado obtido para um excitação de 400 nm é mostrado, visto que é próximo ao máximo de absorção da maior parte das blendas. Para os demais comprimentos de onda de excitação não se observou diferença significativa na forma dos espectros, alterando-se apenas a sua intensidade. A figura 3.2 apresenta os espectros de fotoluminescência das blendas e dos materiais puros nesta energia de excitação.

Claramente o Alq₃ puro fluoresce mais que todas as blendas e que a molécula BPYB. Existe apenas um pico de emissão, que se encontra em torno de 515 nm, estando entre 5 e 15 nm abaixo do reportado na literatura[56, 58, 60, 61]. Esta pequena diferença provavelmente está relacionada à formação do filme ou à impurezas sublimadas juntamente com o material orgânico. À medida que se adiciona BPYB ao Alq₃ a intensidade da fluorescência diminui, mas sem haver alteração na forma da curva, até que se atinja uma concentração de 0,4 de Alq₃. Nesta concentração, a intensidade é baixa e há um aumento na fluorescência em torno de 460 nm, embora seja um ombro. A uma concentração de 0,2 de Alq₃ praticamente não há fluorescência em 515 nm, mas a intensidade em torno de 460 nm continua a mesma que a uma concentração de 0,4. Ao obter a fluorescência apenas de BPYB, a intensidade sobe, mas a forma do espectro se altera, se tornando semelhante ao espectro de absorbância do BPYB, mas com um deslocamento para energias menores. Este espectro apresenta um pico, centrado em torno de 500 nm, e um ombro entre 460 nm e 470 nm.

Ao analisar apenas os materiais puros, percebe-se que a probabilidade de haver um decaimento radiativo é maior para o Alq₃ do que para o BPYB, mesmo observando que o coeficiente de absorção deste último é maior. Ou seja, o Alq₃ tem uma eficiência de fluorescência maior. Como explicado na seção 1.1.1, não existe apenas o decaimento dos estados excitados para o fundamental através da emissão de luz. Mas existe também a chamada conversão interna de energia, onde a energia é transferida a modos vibracionais ou torsões da molécula. No caso do BPYB em estado sólido, o decaimento não radiativo parece dominar a maior parte da transferência de energia, diferentemente do Alq₃.

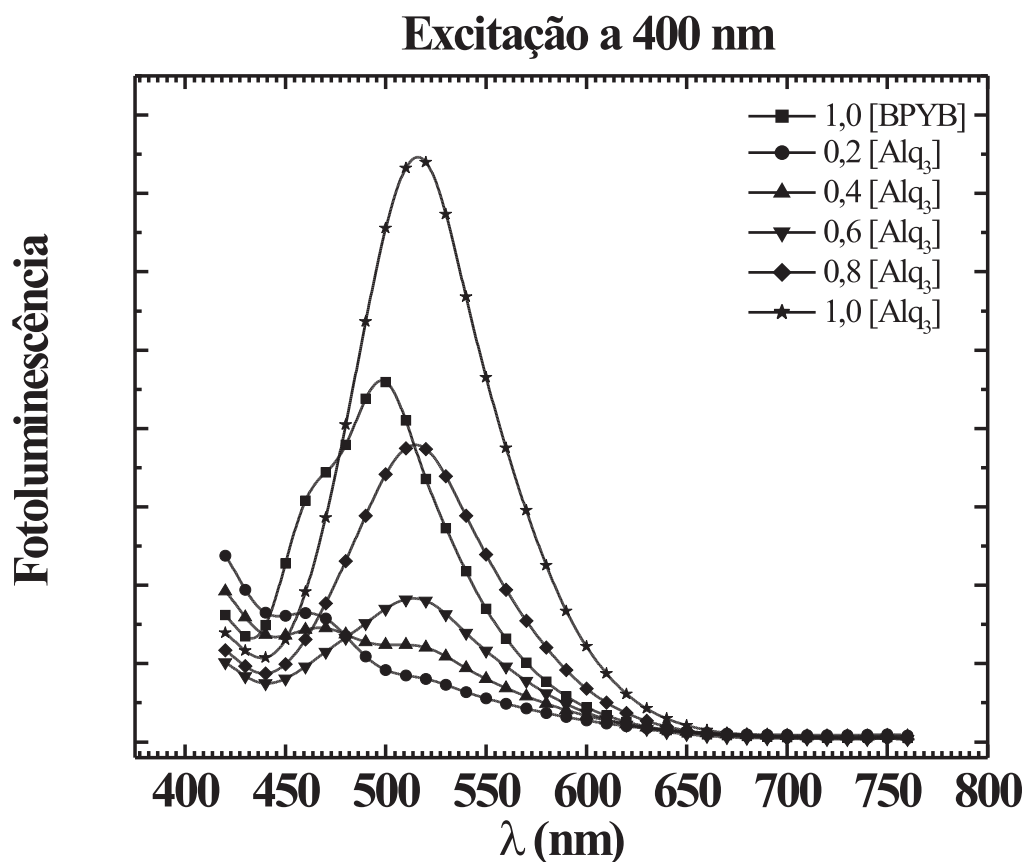


Figura 3.2: *Espectro de fluorescência dos filmes orgânicos em substrato de vidro sob excitação de 400 nm. Todos os espectros foram divididos pelas respectivas espessuras dos filmes, de tal forma que a espessura não influencie na análise.*

Ao analisar a fluorescência das blendas, provavelmente apenas o Alq₃ esteja emitindo. Pois quanto menos Alq₃ menor a emissão da camada orgânica. A extinção praticamente total da fluorescência das blendas com concentrações 0,4 e 0,2 de Alq₃ evidencia uma interação molecular entre este e o BPYB, interação esta que diminui a probabilidade de decaimento radiativo neste material, não ocorrendo no filme de BPYB puro.

3.3 Medidas de Voltametria Cíclica e Estimativa dos Níveis de Energia da Molécula BPYB

As medidas de voltametria cíclica foram feitas com a molécula BPYB conforme descrito na seção 2.4. Com o voltamograma cíclico é possível estimar as energias de HOMO e LUMO do material através dos limiares de oxidação e redução. A potenciais positivos estima-se o HOMO: traça-se duas tangentes, uma antes da oxidação do material orgânico e outra após. A intersecção das duas retas somada a um fator de correção da energia de vácuo que depende do eletrodo de referência dá a energia do HOMO[62]. Quando se usa Ag/AgCl/KCl como eletrodo de referência, esta correção é feita adicionando-se 4,3 eV ao valor de potencial encontrado. A obtenção da energia de LUMO é feita de maneira análoga, mas aplicando-se um potencial de redução. Em solução aquosa não é possível obter o LUMO, pois o potencial de redução dos materiais orgânicos é, em geral, maior que o potencial de redução da água, tornando esta medida mascarada. O voltamograma obtido para a molécula BPYB depositada sobre substrato de Au é mostrado na figura 3.3, assim como o método utilizado para estimar a energia do HOMO.

O potencial de oxidação do BPYB em relação ao eletrodo de Ag/AgCl/KCl foi estimado em 0,3 eV, o que resulta em uma energia de HOMO de 4,6 eV.

Do espectro do coeficiente de absorbância é possível estimar a energia da banda proibida (“*gap*”) do BPYB e do Alq₃. A banda proibida estimada desta maneira é chamada banda proibida ótica, pois é obtido através de uma medida ótica (o espectro de absorbância). A banda proibida é definida como a diferença de energia entre o potencial de ionização e a afinidade eletrônica do material[63], ou, em outras palavras, entre o HOMO e o LUMO. Está relacionado ao espectro de absorção, pois enquanto a energia dos fótons incidentes no material for menor que a energia da banda proibida, os elétrons não serão excitados do HOMO ao LUMO e não haverá absorção pelo material. Quando se incidem fótons de energia igual ou superior à banda proibida, os elétrons absorvem esta energia, passando a estados excitados, sendo, então, observado um aumento do coeficiente de absorção no espectro. Assumindo, então, uma transição direta de estados, plota-se um gráfico $(\alpha \cdot h\nu)^2$ versus $h\nu$. Ao extrapolar uma reta da rampa de absorção até que esta cruze o eixo das abscissas, a energia da banda proibida é estimada como o valor desta intersecção[64]. A figura 3.4 mostra o gráfico utilizado para estimar as energias das bandas proibidas do Alq₃ e do BPYB.

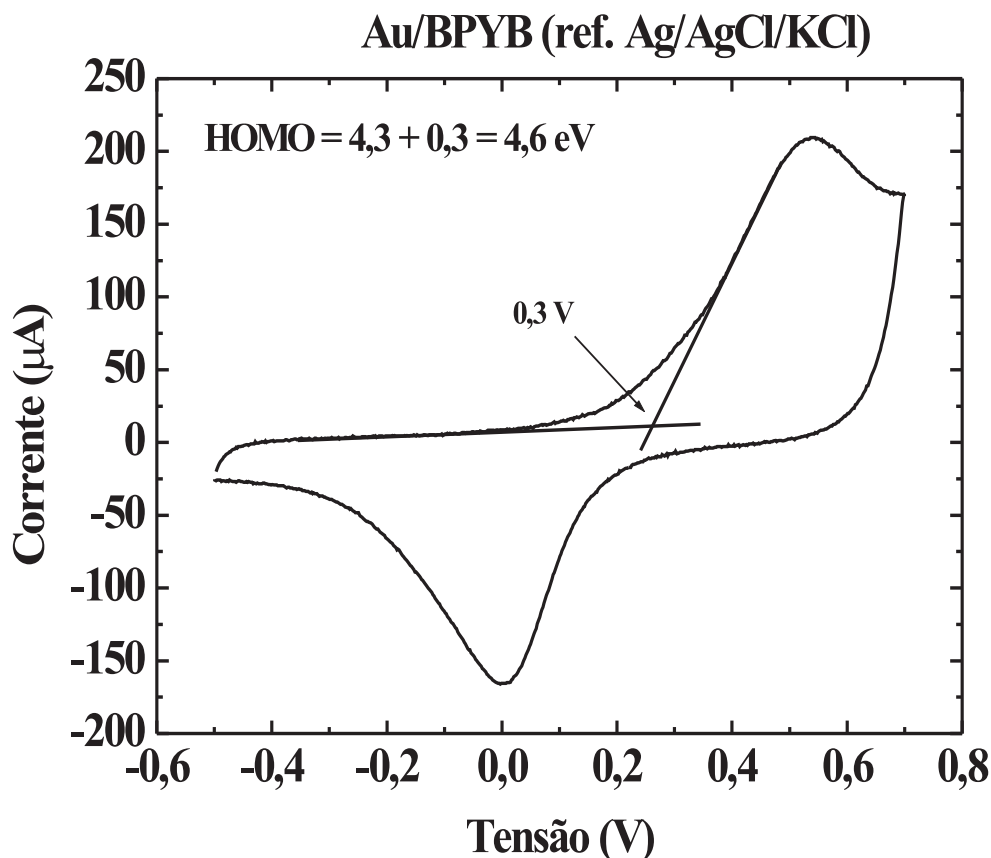


Figura 3.3: Voltamograma cíclico da molécula BPYB depositada por casting em filme de Au. A intersecção das duas retas dá a energia do HOMO relativa ao eletrodo de referência. A energia do HOMO do BPYB é estimada em 4,6 eV.

A energia da banda proibida do Alq_3 é estimada em 2,9 eV. Apesar de não haver um valor definitivo do “gap” do Alq_3 , este valor estimado está acima da maior parte dos valores reportados na literatura, que variam de 2,6 eV a 2,8 eV[65, 66, 67, 68], existindo, ainda, trabalhos que apresentam valores de 3,17 eV[69] e 3,3 eV[70]. Esta diferença é aceitável, visto que este é um método rápido e prático de obter a energia da banda proibida, apesar de não ser um método tão direto quanto através de medidas de XPS. Na figura 3.4 é estimada a energia da banda proibida do BPYB em 2,6 eV.

Tendo estimado as energias da banda proibida e do HOMO do BPYB, e

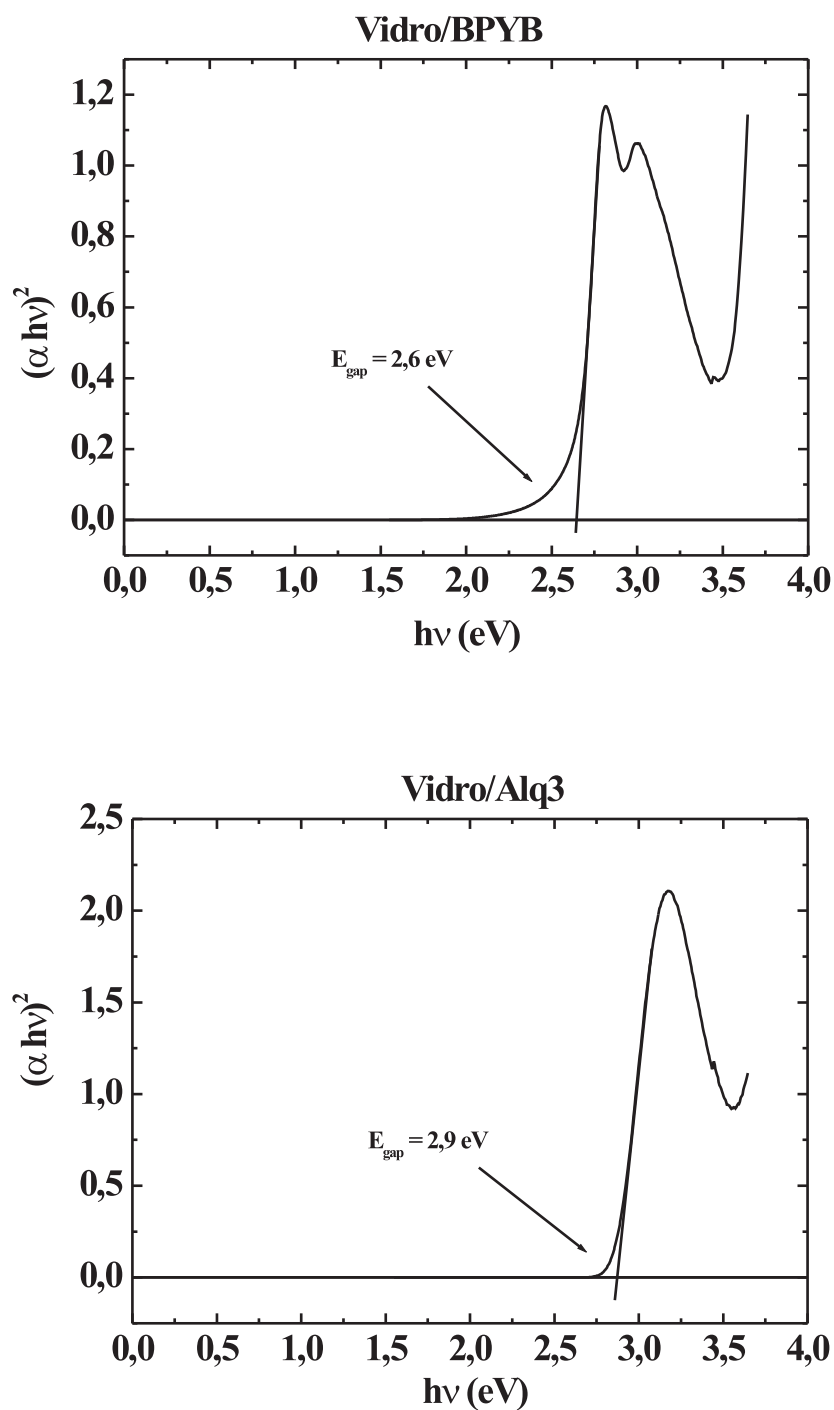


Figura 3.4: Gráfico utilizado para estimar as energias das bandas proibidas do BPYB (cima) e do Alq₃ (baixo), assumindo uma transição direta de estados.

assumindo a validade do Teorema de Koopman[63], podemos estimar a energia do LUMO através da relação: $E_{gap} = PI - AE$, onde E_{gap} é a energia da banda proibida, PI é o potencial de ionização (HOMO) e AE é a afinidade eletrônica (LUMO). O resultado que obtemos é de uma energia de LUMO de: $4,6 - 2,6 = 2,0 \text{ eV}$. Com estes resultados podemos propor um diagrama de energias para o BPYB. A figura 3.5 mostra o diagrama proposto para o BPYB com base nestes resultados, o diagrama de energias do Alq₃ baseado na energia de “gap” estimada do espectro de absorbância e em energias de HOMO e LUMO próximas a resultados da literatura[67, 71, 72, 76], e ainda as funções trabalho dos diferentes eletrodos utilizados nos dispositivos.

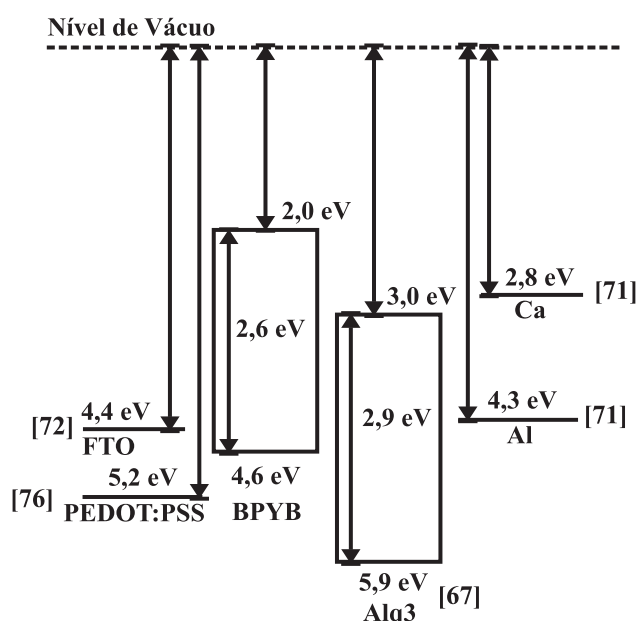


Figura 3.5: Diagrama de energias proposto para a molécula BPYB, além do diagrama do Alq₃ e das funções trabalho dos eletrodos utilizados.

3.4 Medidas Eléctricas

Medidas eléctricas foram realizadas nos seguintes dispositivos: FTO/CO¹/Al, FTO/CO/Ca/Al e FTO/PEDOT:PSS/CO/Ca/Al com as diferentes blendas. É feita uma comparação entre a densidade de corrente e a concentração de ETM a uma mesma tensão para cada dispositivo. A influência dos contatos é também analisada. A tabela 3.2 apresenta o número de medidas analisadas para cada dispositivo,

¹CO significa Camada Orgânica em estudo

enquanto que a tabela 3.3 apresenta a espessura da camada orgânica em cada dispositivo. Numa amostra, nem todos os dispositivos funcionam corretamente, podendo apresentar curto-circuito ou apenas estar em aberto. Por esta razão o número de medidas não é o mesmo para cada blenda, dependendo também do quanto de tensão os dispositivos aguentam. Como não há um controle da espessura no momento da deposição por sublimação, existe uma variação na mesma. O controle é feito pela quantidade de material evaporado e pela distância do cadinho (conforme explicado na seção 2.2.4). Para possibilitar a comparação dos dispositivos construídos com as diferentes blendas, procurou-se depositar os filmes orgânicos a espessuras próximas, com o objetivo de manter as mesmas propriedades de campo elétrico interno e eliminar efeitos de transporte que possam estar relacionados à espessura dos filmes. Na análise dos dados foi assumido que as espessuras eram próximas o suficiente para não influenciar nas medidas. Isto foi feito apenas porque, como dito anteriormente, não há um controle preciso da espessura no momento da deposição.

Tabela 3.2: Tabela apresentando o número de medidas utilizadas em cada dispositivo para a análise dos resultados.

[Alq ₃]	0,0	0,2	0,25	0,4	0,6	0,75	0,8	1,0
FTO/CO/Al	20	4	—	6	4	—	4	11
FTO/CO/Ca/Al	12	7	12	6	11	8	8	8
FTO/PEDOT:PSS/CO/Ca/Al	6	7	—	8	4	—	6	7

Tabela 3.3: Tabela apresentando a espessura, em nm, da camada orgânica de cada dispositivo. Quando na mesma coluna a barra separa a espessura de diferentes amostras.

[Alq ₃]	0,0	0,2	0,25	0,4	0,6	0,75	0,8	1,0
espessura	55 / 72 / 71	81	94	82	89	138	60	80 / 81

3.4.1 Dispositivos FTO/CO/Al

O primeiro conjunto de medidas a ser analisado é de dispositivos FTO/CO/Al. Sabendo que a função trabalho do FTO é aproximadamente 4,4 eV[72] e do alumínio é aproximadamente 4,2 eV, em dispositivos utilizando apenas a molécula BPYB,

o transporte deve ser dado majoritariamente por buracos. Segundo o diagrama de bandas de energia proposto na figura 3.5, a altura de barreira para a injeção de buracos do FTO para o BPYB é, a princípio, bem menor que a altura de barreira para a injeção de elétrons do Al para o BPYB ($\phi_h = 0,2 \text{ eV} < \phi_e = 2,3 \text{ eV}$). Embora saibamos que a altura de barreira real é, em geral, diferente da altura de barreira estimada pelos diagramas de energia devido a fenômenos de interface, esta é uma primeira aproximação. Mas para o Alq₃, o transporte deve ser dado majoritariamente por elétrons. Pois, apesar da altura de barreira para a injeção de elétrons do Al para o Alq₃ ser semelhante à altura de barreira para a injeção de buracos do FTO para o Alq₃ ($\phi_h = 1,4 \text{ eV} > \phi_e = 1,3 \text{ eV}$), Yan *et al*[73] estimaram, através de medidas de XPS e UPS, que a barreira para a injeção de elétrons na interface Alq₃/Al é de 0,5 eV, devido ao deslocamento no nível de vácuo. Além disso, o Alq₃ é um dos poucos materiais orgânicos conhecidos que tem a mobilidade de elétrons maior que a mobilidade de buracos. Para os demais dispositivos utilizando diferentes concentrações de material não é possível prever se o transporte é dado majoritariamente por elétrons ou buracos, pois vai depender da altura de barreira e da mobilidade efetivas dos portadores na blenda.

A figura 3.6 mostra a densidade de corrente, a uma mesma tensão, para as diferentes blendas utilizadas. Apenas duas tensões são comparadas na figura: 2,0 V e 2,5 V. A tensões maiores que 2,5 V o conjunto de dados se reduz, pois nem todas as amostras suportaram uma tensão aplicada acima da mostrada no gráfico, degradando durante a medida.

Como se observa no gráfico, as densidades de corrente dos dispositivos puros (utilizando apenas BPYB (HTM) ou Alq₃ (ETM)) são iguais, dentro do erro experimental. Isto pode ser um indício de que as propriedades de injeção e transporte de buracos da molécula BPYB devem ser semelhantes às propriedade de injeção e transporte de elétrons do Alq₃.

Dispositivos utilizando os materiais puros apresentaram maior densidade de corrente que dispositivos utilizando as blendas. Quando se tem uma mistura de dois materiais com energias de HOMO e LUMO diferentes, os portadores majoritários tenderão a se mover ao longo do mesmo material. Neste caso, se os portadores forem injetados no HTM tenderão a se mover pelo HTM, o mesmo ocorrendo com o ETM. Ao encontrar um domínio do outro material, em seu caminho haverá uma barreira de energia, seja para se injetar neste novo domínio e continuar o transporte por este material, seja para tunelar até outro sítio dominado pelo material no qual

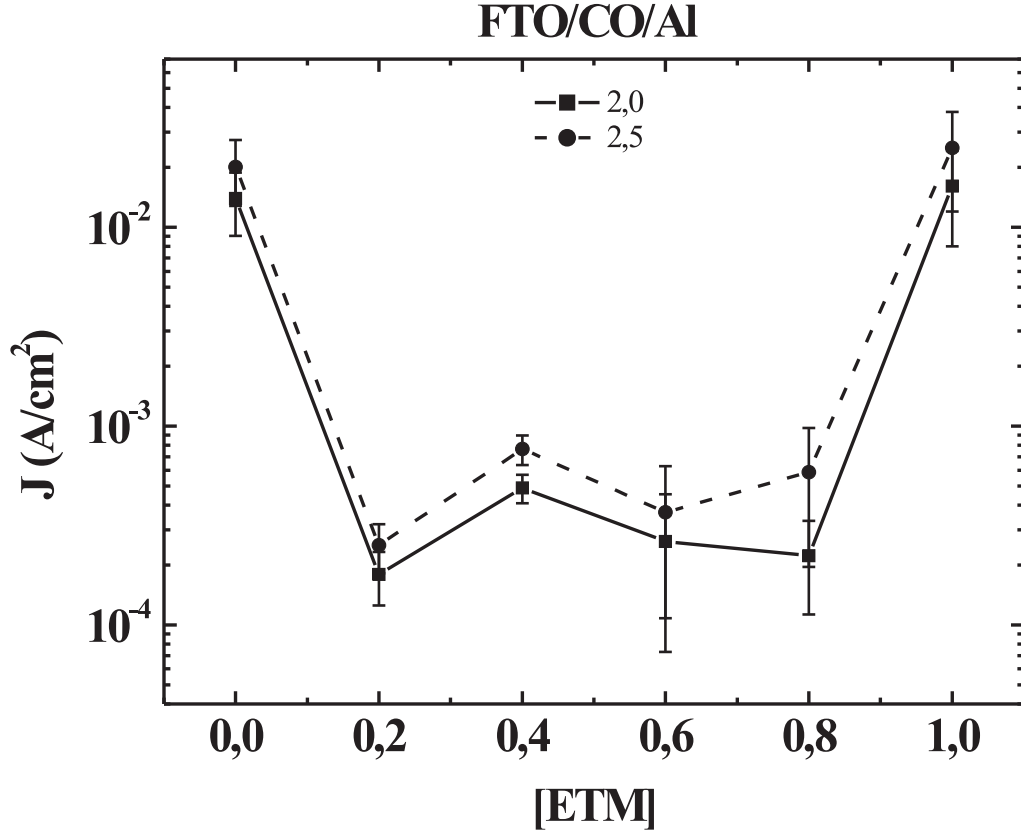


Figura 3.6: Comparação da densidade de corrente das diferentes blendas em dispositivos FTO/CO/Al sob tensão aplicada de 2,0 V e 2,5 V.

está. Como não sabemos qual portador, elétrons ou buracos, domina o transporte nas blendas deste dispositivo, só podemos suspeitar que a mobilidade efetiva deste portador seja menor que a mobilidade de buracos do BPYB (no caso de ser buracos) ou de elétrons do Alq₃ (no caso de ser elétrons). Conforme explicado, o transporte sofre forte influência de limitação por percolação.

Devido à sobreposição do erro experimental, não se pode dizer qual blenda apresenta a maior densidade de corrente, não havendo diferença estatisticamente significativa entre elas. Apenas que a 2,0 V dispositivos utilizando uma concentração de 0,4 [ETM] tendem a apresentar uma densidade de corrente ligeiramente maior que os demais, apresentando estes a mesma densidade de corrente. A 2,5 V, os

dispositivos utilizando 0,4 e 0,8 [ETM] apresentaram a mesma densidade de corrente, dentro do erro experimental, enquanto que dispositivos utilizando 0,2 e 0,6 [ETM] apresentaram densidades de corrente menores que a 0,4 [ETM].

3.4.2 Dispositivos FTO/CO/Ca/Al

Ao substituir o eletrodo de Al por um eletrodo de Ca, obtém-se diferentes resultados dos anteriormente apresentados. Devido à baixa função trabalho do cálcio, aproximadamente 2,8 eV, dispositivos utilizando a molécula BPYB devem ser dispositivos de dupla injeção de portadores, ou seja, tendem a injetar buracos pelo FTO e elétrons pelo Ca, e dispositivos utilizando Alq₃ devem ter uma maior injeção de elétrons. Esta mudança de eletrodo altera significativamente o transporte dentro da camada orgânica formada pelas blendas, pois o transporte não é dado apenas por buracos, mas também por elétrons. A mobilidade dos portadores minoritários pode influenciar fortemente o transporte nestes dispositivos. Além disso, o campo intrínseco deve ser diferente, uma vez que a diferença de função trabalho dos eletrodos é bem diferente. Dependendo da taxa de recombinação dos portadores, ele tende a diminuir, aumentando a densidade de corrente.

A figura 3.7 mostra a densidade de corrente a uma mesma tensão para as diferentes blendas estudadas. Três tensões são analisadas: 2,0 V, 2,5 V e 3,0 V. Da mesma forma que para dispositivos utilizando o Al como eletrodo, não foi possível obter dados a tensões maiores que 3,5 V.

É interessante notar que os dispositivos utilizando apenas Alq₃ apresentaram uma densidade de corrente menor que os demais. A substituição do Ca pelo Al aparentemente melhorou a injeção de elétrons no BPYB, fazendo com que mais portadores fossem injetados na camada orgânica, aumentando a densidade de corrente (talvez também devido à uma diminuição do campo interno). Pelo diagrama de bandas de energia (figura 3.5 a barreira de injeção de elétrons no BPYB agora é de 0,3 eV. Mas para o Alq₃ a barreira de injeção de buracos permaneceu, sendo diminuída apenas a barreira para a injeção de elétrons. Segundo Yan *et al*[73], a barreira na interface entre o Alq₃ e o Ca é de 0,1 eV.

Dispositivos a uma concentração de 0,8 [ETM] apresentaram a menor densidade de corrente das blendas às três tensões mostradas. Isto pode ser um indício de que neste dispositivo o transporte é dominado pelo Alq₃, uma vez que os buracos são mau conduzidos neste material, degradando-o. Logo, a outras concentrações

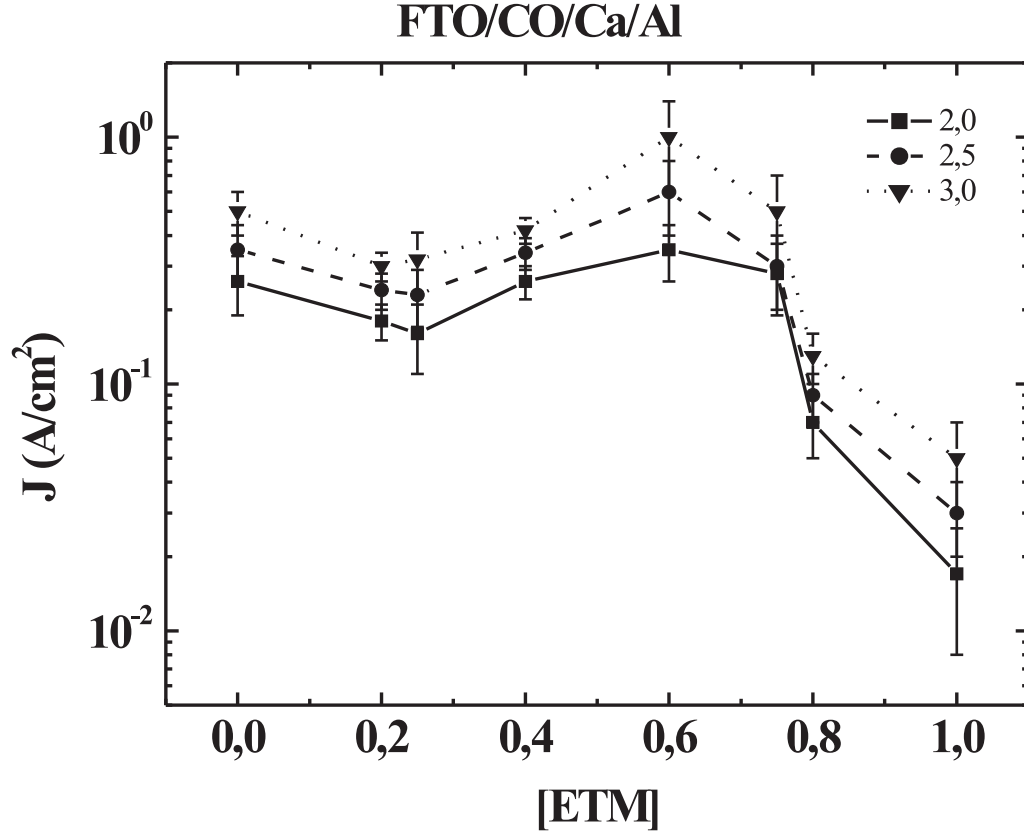


Figura 3.7: Comparação da densidade de corrente das diferentes blendas em dispositivos FTO/CO/Ca/Al sob tensão aplicada de 2,0 V, 2,5 V e 3,0 V.

onde a densidade de corrente é maior, o transporte deve ser dominado pelo BPYB. Os dispositivos a 0,6 e 0,75 [ETM] apresentaram as maiores densidades de corrente, evidenciando um melhor balanço entre as propriedades dos dois materiais, neste caso a alta mobilidade de elétrons do Alq₃ ajuda a aumentar a densidade de corrente. Os outros dispositivos apresentaram, dentro do erro experimental, uma mesma densidade de corrente. As tensões mais baixas não é possível distinguir qual densidade de corrente é maior ou menor, pois as barras de erro se sobrepõem.

De acordo com o modelo teórico recente[41] apresentado na seção 1.4, existem dois fatores que podem influenciar fortemente a resposta elétrica dos dispositivos com a concentração relativa: a mobilidade dos portadores de carga, principalmente

dos portadores minoritários, e a qualidade dos contatos dos eletrodos com o material orgânico. No primeiro caso, se a mobilidade dos portadores minoritários do HTM é menor que do ETM, a densidade de corrente tende a aumentar com a concentração de HTM, e analogamente para o contrário. No segundo caso, a densidade de corrente tende a ser maior na concentração cujo contato tem a melhor qualidade (mais próximo do ôhmico), ou seja, se o contato para a injeção de elétrons tem uma melhor qualidade, a densidade de corrente tenderá a ser maior numa concentração maior de ETM, podendo ainda existir um máximo de densidade de corrente numa concentração relativa intermediária. Mas, a influência da mobilidade dos portadores minoritários é maior que a influência dos contatos.

Na figura 3.7 percebe-se, de forma geral, uma tendência de a densidade de corrente ser maior com o aumento da concentração de HTM. Isto nos leva a duas possibilidades: a primeira é que a mobilidade de elétrons do BPYB é maior que a mobilidade de buracos do Alq₃, e a segunda é que o contato entre o FTO e a camada orgânica é “mais próximo do ôhmico” que o contato entre o cálcio e a camada orgânica. A segunda possibilidade é muito improvável, ao menos para o Alq₃. Segundo Nguyen *et al*[74], não há indícios de que haja qualquer modificação química ou transferência de cargas em interfaces ITO/Alq₃. Logo, não há deslocamento no nível de vácuo ou no HOMO ou LUMO e nem criação de estados com energia na região de banda proibida. Como o FTO é mais inerte quimicamente e mais estável que o ITO[72] e ambos são óxido de estanho dopados, podemos assumir em primeira aproximação que este resultado seja válido para o FTO. Assim, o diagrama de energias da figura 3.5 deve representar bem as energias próximas ao FTO. Logo, para o BPYB temos uma altura de barreira de injeção de buracos de 0,2 eV e para o Alq₃ de 1,5 eV. Para a injeção de elétrons, Y. Gao[73, 75] mostrou que em contatos de Ca de até 4 Å ocorre transferência de carga do Ca para o Alq₃, induzindo estados na região de banda proibida, devido ao encurtamento da ligação Al-N, e deslocando o nível de vácuo. Em contatos com espessura maior que 4 Å, o Ca reage com o oxigênio do quinolinato dissociando as moléculas de Alq₃ adjacentes ao contato. Mesmo assim, a barreira efetiva para a injeção de elétrons é inferida em 0,1 eV, sendo menor que a barreira para a injeção de buracos tanto no próprio Alq₃ quanto no BPYB. Ou seja, a injeção de elétrons pelo Ca no Alq₃ é, aparentemente, mais eficiente que a injeção de buracos pelo FTO no BPYB. Assim, a injeção não pode explicar o aumento da densidade de corrente com o aumento da concentração de BPYB. Logo, a primeira possibilidade parece ser a que descreve melhor a realidade, ou seja, a mobilidade de elétrons do

BPYB é maior que a mobilidade de buracos do Alq_3 . Devido à proximidade dos valores da densidade de corrente entre os filmes de 0,0 a 0,75 [ETM], espera-se que a mobilidade efetiva das blendas se aproxime mais da dependência com expoentes altos.

3.4.3 Dispositivos FTO/PEDOT:PSS/CO/Ca/Al

Com objetivo de verificar como se dá o comportamento dos dispositivos alterando-se o eletrodo injetor de buracos, inseriu-se entre o FTO e a camada orgânica PEDOT:PSS. O PEDOT:PSS é uma blenda polimérica dopada de alta condutividade. Sua função trabalho é aproximadamente 5,2 eV[76] sendo, então, um material injetor de buracos. Ele tem a propriedade de diminuir a altura de barreira de injeção quando em contato com outro material orgânico[77, 78], não importando a função trabalho do substrato[79]. Por ser um polímero dopado e condutor, considera-se desprezível qualquer barreira de injeção entre o óxido condutor e o próprio PEDOT:PSS, formando, assim, um contato ôhmico com o substrato. Apesar disto, ele tem uma resistência, como qualquer condutor, havendo portanto uma queda de potencial ao longo de sua camada ao se fazer passar corrente entre o FTO e o Al.

A figura 3.8 mostra a densidade de corrente para as diferentes blendas em dispositivos FTO/PEDOT:PSS/CO/Ca/Al. Estes dispositivos se mostraram bastante estáveis, em parte pela baixa densidade de corrente, o que tornou possível obter medidas a tensões aplicadas de até 7,5 V.

Nesta configuração percebe-se que o máximo da densidade de corrente ocorre em dispositivos com apenas Alq_3 , ao invés de dispositivos com apenas BPYB. O que aparentemente está ocorrendo é que o PEDOT:PSS está piorando a injeção ao invés de melhorar. Se levarmos em conta o diagrama de energias da figura 3.5, vemos que há uma diferença de -0,6 eV entre o HOMO do BPYB e a função trabalho equivalente do PEDOT:PSS. Isto, em princípio, levaria a uma inexistência de barreira para a injeção de buracos do PEDOT:PSS no BPYB, até um favorecimento dessa injeção, ao contrário da injeção de buracos no Alq_3 do PEDOT:PSS, onde há uma barreira de 0,6 eV. Mas há estudos[79, 80] que mostram que ocorre um deslocamento no nível de vácuo quando se deposita uma camada orgânica sobre um filme de PEDOT:PSS. Isto leva a uma altura de barreira efetiva diferente daquela estimada pelos diagramas de energia simplificados. Este deslocamento pode diminuir ou aumentar a altura de barreira. Aparentemente, no caso do Alq_3 , este deslocamento favorece a injeção di-

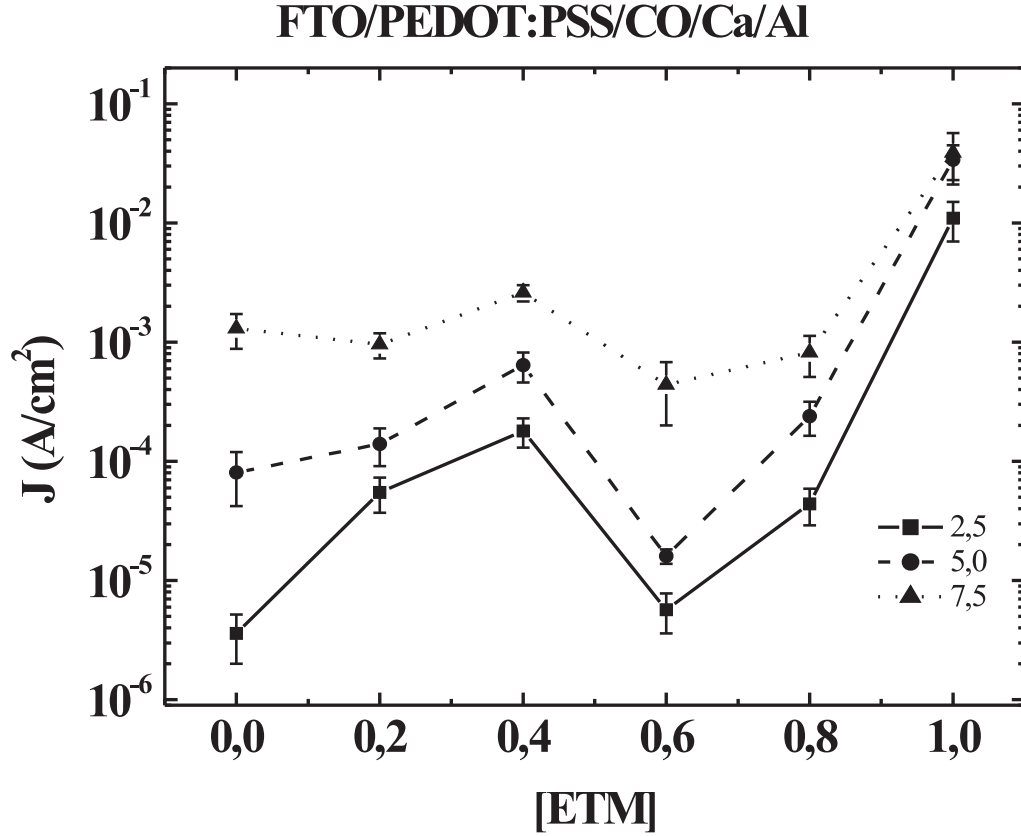


Figura 3.8: Comparação da densidade de corrente das diferentes blendas em dispositivos FTO/PEDOT:PSS/CO/Ca/Al sob tensão aplicada de 2,5 V, 5,0 V e 7,5 V.

minuindo a barreira, mas no caso do BPYB este deslocamento atrapalha a injeção aumentando a barreira. Mas não foram feitas medidas no intuito de estimar estas alturas de barreiras, sendo esta apenas uma suposição. Além disso, para haver a transferência de carga entre dois materiais é preciso que haja uma sobreposição da distribuição dos estados energéticos dos dois materiais. Quanto maior a sobreposição, maior a transferência de carga, sendo, então, dependente da diferença de energia da função trabalho do eletrodo e do nível energético do material orgânico. No caso da interface PEDOT:PSS/BPYB, pode não estar ocorrendo esta sobreposição, dificultando a injeção de buracos, mesmo havendo uma altura de barreira negativa, em princípio. Outra possibilidade, ainda, é de que o PEDOT:PSS está bloqueando a

passagem de elétrons do BPYB para o FTO, diminuindo a densidade de corrente. Com os resultados obtidos não é possível dizer exatamente o que está ocorrendo no dispositivo.

De forma geral, há uma tendência em diminuir a densidade de corrente à medida que se aumenta a concentração de HTM. Pela figura 3.8 pode-se ver que existem dois mínimos em 2,5 V a concentrações de 0,0 e 0,6 [ETM], e dois máximos a 0,4 e 1,0 [ETM]. À medida que se aumenta a tensão aplicada nos dispositivos, ocorre uma mudança na forma da curva. Dispositivos com concentração de 0,0 [ETM] chegam a uma mesma densidade de corrente que 0,2 e 0,8 [ETM], assim como 0,6 [ETM] se aproxima de 0,8 [ETM], tornando menos evidente o máximo a 0,4 [ETM] e o mínimo a 0,6 [ETM]. Se considerarmos o modelo de Gusso *et al*[41], podemos supor que a mobilidade de buracos do Alq₃ seja menor que a mobilidade de elétrons do BPYB, entrando em contradição com a hipótese obtida dos resultados com dispositivos FTO/CO/Ca/Al. Mas, devido à pequena densidade de corrente observada em filmes contendo BPYB, neste caso é mais provável que o contato tenha um papel mais relevante na dependência com a concentração da blenda.

3.4.4 Influência dos Contatos

A seguir, na figura 3.9, são mostradas as densidades de corrente das diferentes blendas para dois dispositivos: FTO/CO/Al e FTO/CO/Ca/Al, com o objetivo de verificar a influência dos contatos nas características eléctricas das blendas. Nesta figura é analisada a substituição do contato de alta função trabalho de Al pelo contato de baixa função trabalho de Ca. Devido ao potencial intrínseco (*“built-in”*) diferente para os dois dispositivos, a análise é feita a uma tensão tal que a queda de tensão na camada orgânica seja a mesma para os dois dispositivos, ou seja, $V_{int} = V_{ap} - V_{bi}$, onde V_{int} é a tensão na camada orgânica, V_{ap} é a tensão aplicada no dispositivo e V_{bi} é a tensão intrínseca. Esta correção deve ser feita quando comparando dispositivos com diferentes eletrodos, porque as propriedades de injeção e transporte dependem do campo interno, e não da tensão aplicada no dispositivo diretamente. Logo, é preciso que as condições de campo interno sejam as mesmas para a análise ser correta. A tensão interna analisada corresponde a 1,9 V, o que exige que os dispositivos FTO/CO/Al sejam analisados a 2,0 V e os dispositivos FTO/CO/Ca/Al a 3,5 V.

A figura 3.9 mostra claramente que existe uma enorme diferença entre os dois eletrodos, de baixa e de alta função trabalho, nos dispositivos em que existe

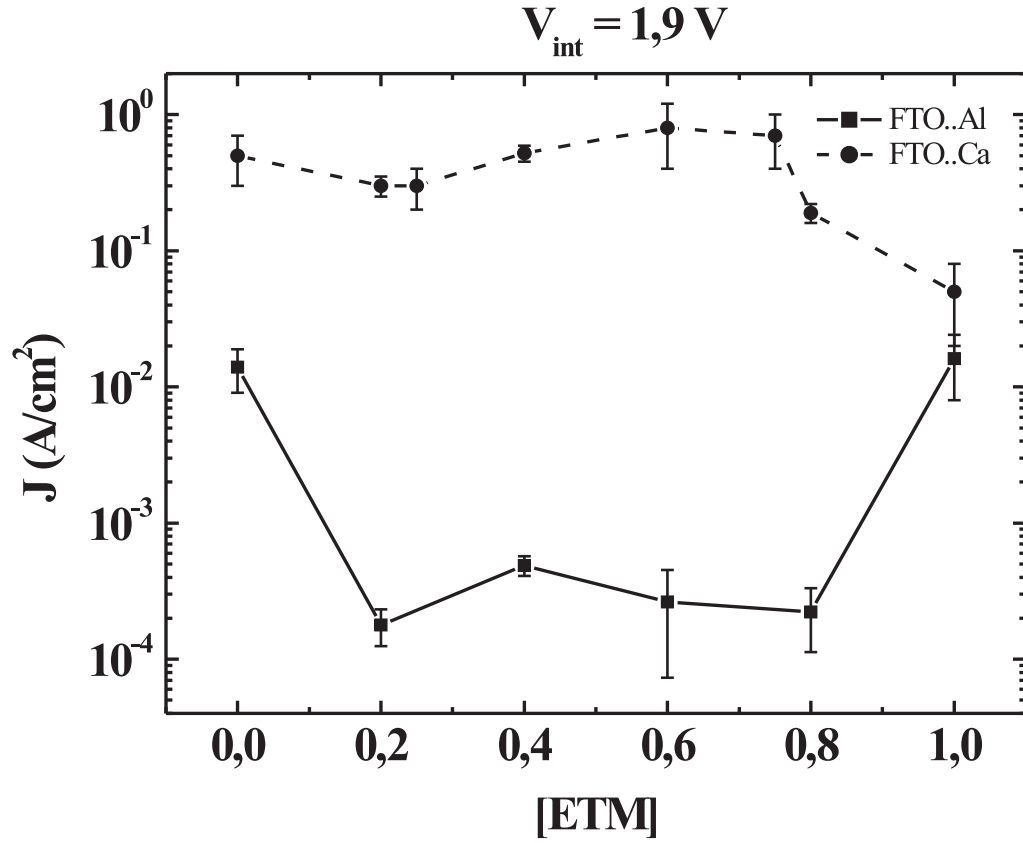


Figura 3.9: Comparação dos dispositivos construídos com eletrodos de Al e Ca. Os dispositivos FTO/CO/Al estão sob tensão aplicada de 2 V, enquanto que os dispositivos FTO/CO/Ca/Al estão sob tensão aplicada de 3,5 V, de forma que o campo interno é o mesmo em ambos os dispositivos.

certa quantidade do material BPYB. É interessante notar que os dispositivos apenas com Alq₃ têm praticamente a mesma densidade de corrente, independente do eletrodo injetor de elétrons. Nesse caso, a mobilidade de elétrons do Alq₃ é o fator determinante da densidade de corrente. O fato do valor da densidade de corrente em dispositivos utilizando Ca como eletrodo ser ligeiramente maior que utilizando Al indica que este último apresenta uma barreira na injeção no Alq₃ maior, de acordo com Yan[73]. No caso de dispositivos com apenas BPYB é natural que a densidade de corrente seja consideravelmente maior, visto que utilizando o eletrodo de Al o ma-

terial só transporte buracos, enquanto que utilizando Ca como eletrodo o material transporte também elétrons. Nas demais blendas, percebe-se que a diferença entre as densidades de corrente para os diferentes eletrodos é ainda maior, além dela ser diferente, a configuração de máximos e mínimos também muda.

A seguir, na figura 3.10, são comparados os eletrodos injetores de buracos FTO e PEDOT:PSS. A tensão interna de comparação é 1,9 V, estando, portanto, o dispositivo FTO/CO/Ca/Al a uma tensão aplicada de 3,5 V e o dispositivo FTO/PEDOT:PSS/CO/Ca/Al a uma tensão aplicada de 4,3 V.

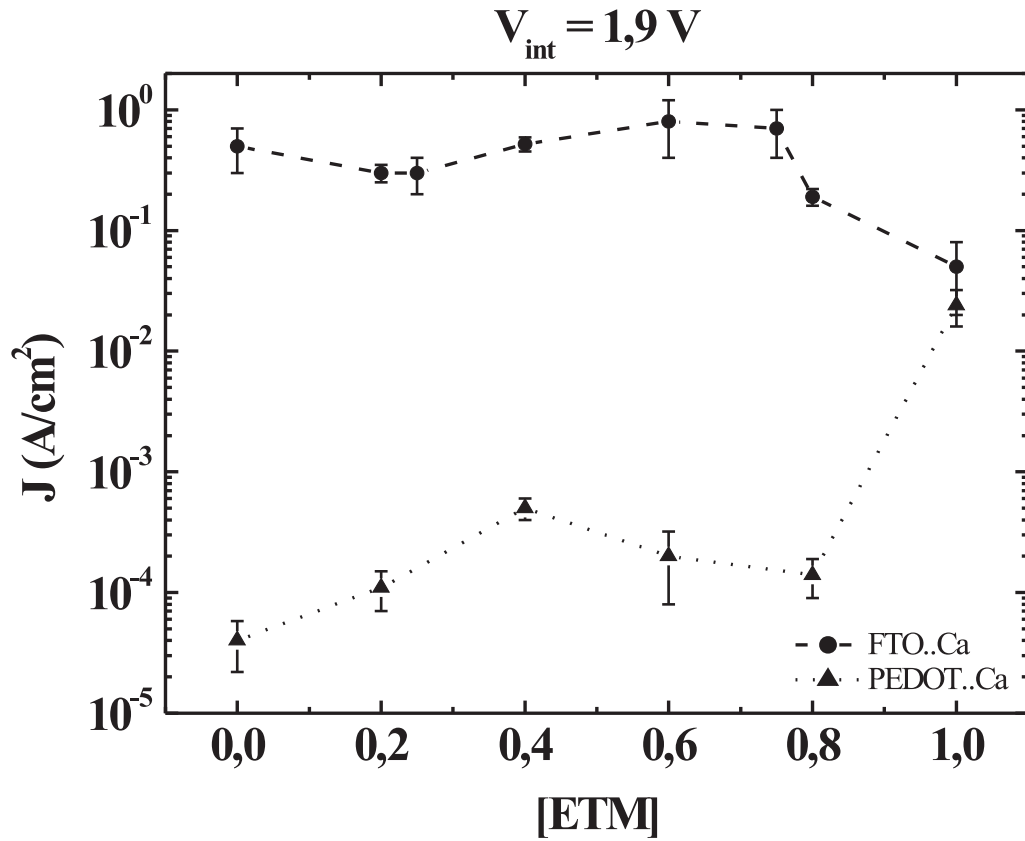


Figura 3.10: Comparação dos dispositivos construídos com eletrodos de FTO e PEDOT:PSS. Os dispositivos FTO/CO/Ca estão sob tensão aplicada de 3,5 V, enquanto que os dispositivos FTO/PEDOT:PSS/CO/Ca/Al estão sob tensão aplicada de 4,3 V, de forma que o campo interno é o mesmo em ambos os dispositivos.

Vemos que há uma enorme diferença nas densidades de corrente entre os dispositivos com os diferentes eletrodos. Esperaríamos que os dispositivos utilizando PEDOT:PSS tivessem uma densidade de corrente maior, ou ao menos próxima da densidade de corrente dos dispositivos utilizando FTO, o que ocorreu apenas nos dispositivos com Alq₃ puro. Pois, em princípio, o PEDOT:PSS melhoraria a injeção de buracos na camada orgânica diminuindo a altura de barreira na interface. Este gráfico sustenta a hipótese de que o PEDOT:PSS atrapalha a injeção de buracos na molécula BPYB. Isto fica claro quando comparamos os dispositivos utilizando apenas BPYB. E este parece ser um processo que afeta os dispositivos utilizando BPYB em qualquer concentração. Mas, apesar do PEDOT:PSS ser um material orgânico condutor, ele tem uma resistência, como qualquer condutor. Se as densidades de corrente em dispositivos contendo apenas Alq₃ não fossem tão próximas, seríamos levados a acreditar que seria esta a causa da diminuição da densidade de corrente ao introduzir o PEDOT:PSS. Mas, como comentado na seção anterior, é mais provável que a diminuição seja dada pela menor sobreposição dos estados energéticos do PEDOT:PSS e do BPYB, não se descartando uma hipótese de ser um problema relacionado ao transporte de buracos em filmes contendo o HTM.

3.5 Imagens de Microscopia de Força Atômica

Imagens de microscopia de força atômica foram obtidas com o objetivo de verificar diferenças morfológicas que podem influenciar nas propriedades dos dispositivos. Primeiramente foram obtidas imagens dos substratos utilizados: FTO e PEDOT:PSS, mostradas na figura 3.11. O PEDOT:PSS, assim como nos dispositivos, foi depositado sobre o FTO nas mesmas condições, formando, portanto, um filme de aproximadamente 60 nm. A rugosidade média medida no AFM para o FTO foi de 20,0 nm, enquanto que para o PEDOT:PSS depositado sobre o FTO foi de 12,5 nm.

O filme de FTO apresenta uma superfície formada basicamente por grãos de tamanhos semelhantes, assim como o filme de PEDOT:PSS. Mas, aparentemente, os grãos do FTO estão dispostos de maneira mais organizada que os do PEDOT:PSS.

Nas figuras 3.12 e 3.13 são mostradas as imagens obtidas para os filmes de BPYB e Alq₃ com concentrações de 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0 [Alq₃] em substratos de FTO e PEDOT:PSS (60 nm). A rugosidade destes filmes é apresentada na tabela 3.4.

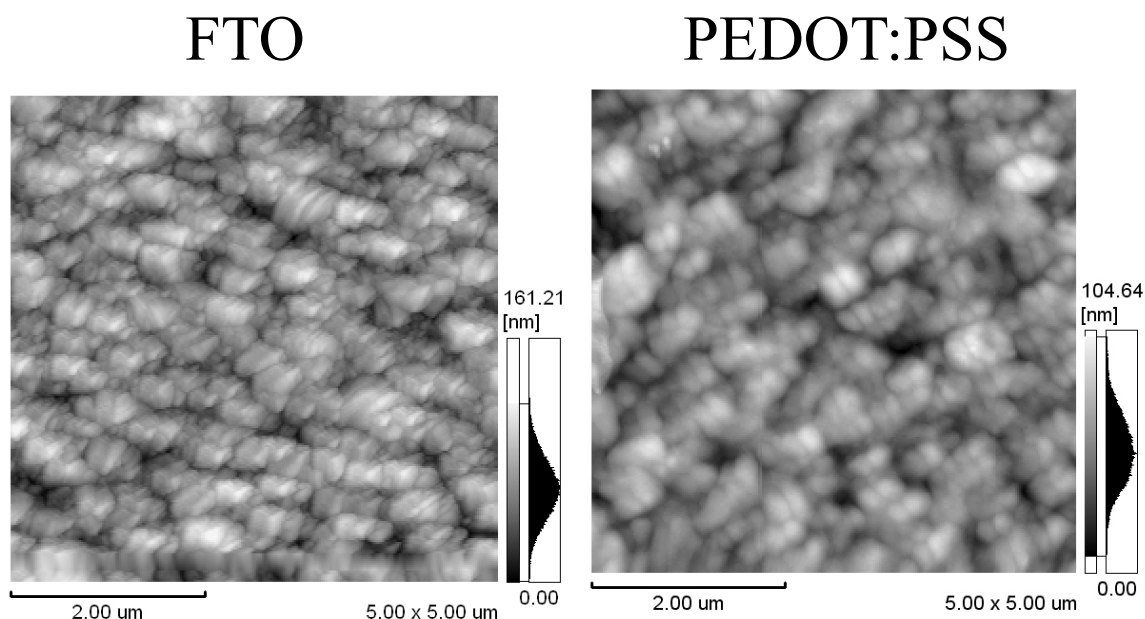


Figura 3.11: *Imagens de AFM obtidas no modo dinâmico dos substratos utilizados. A área das imagens é $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$.*

Imagens da fase também foram obtidas com o objetivo de verificar a possibilidade de segregação de fase entre os dois materiais, mas, na escala analisada não foi possível obter nenhum resultado.

Tabela 3.4: *Tabela mostrando a rugosidade de cada filme, em nm, sobre os substratos utilizados de FTO e FTO/PEDOT:PSS.*

[Alq ₃]	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
FTO	22,1	32,9	27,9	23,1	38,4	26,4
PEDOT:PSS	25,3	15,4	17,8	28,3	19,6	20,0

Apesar da rugosidade do filme de PEDOT:PSS ser menor que do FTO, nem todos os filmes apresentaram uma rugosidade média menor sobre o substrato orgânico do que sobre o substrato inorgânico, sejam estes os filmes a concentração de 0,0 e 0,6 [Alq₃]. Das figuras percebe-se que há diferenças na morfologia dos filmes em substrato de FTO e em substrato de PEDOT:PSS.

O filme de BPYB apresenta grãos de aproximadamente o mesmo tamanho

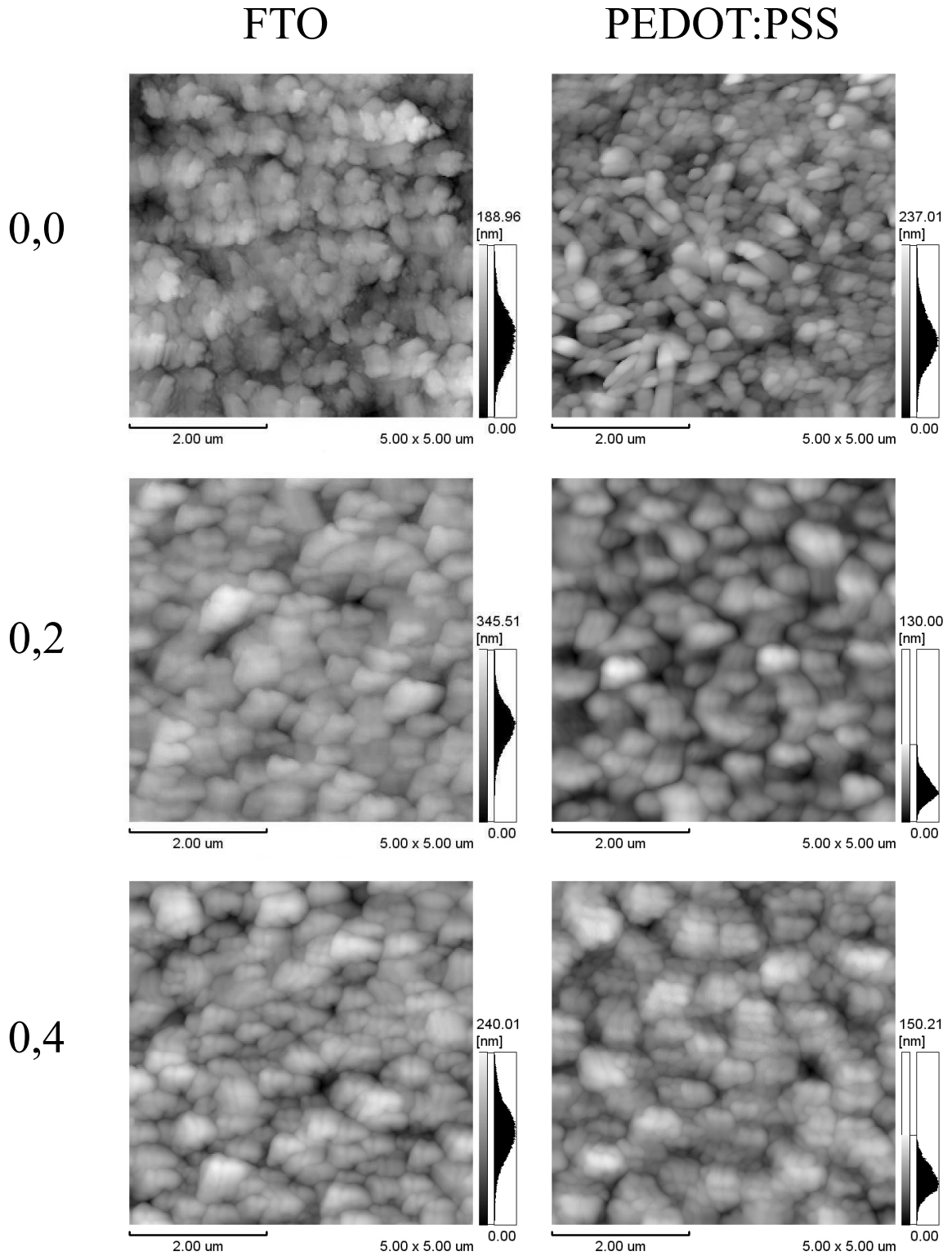


Figura 3.12: Imagens de AFM obtidas no modo dinâmico de filmes 0,0, 0,2 e 0,4 $[Alq_3]$ em substratos de FTO e PEDOT:PSS. A área das imagens é $5 \mu m \times 5 \mu m$.

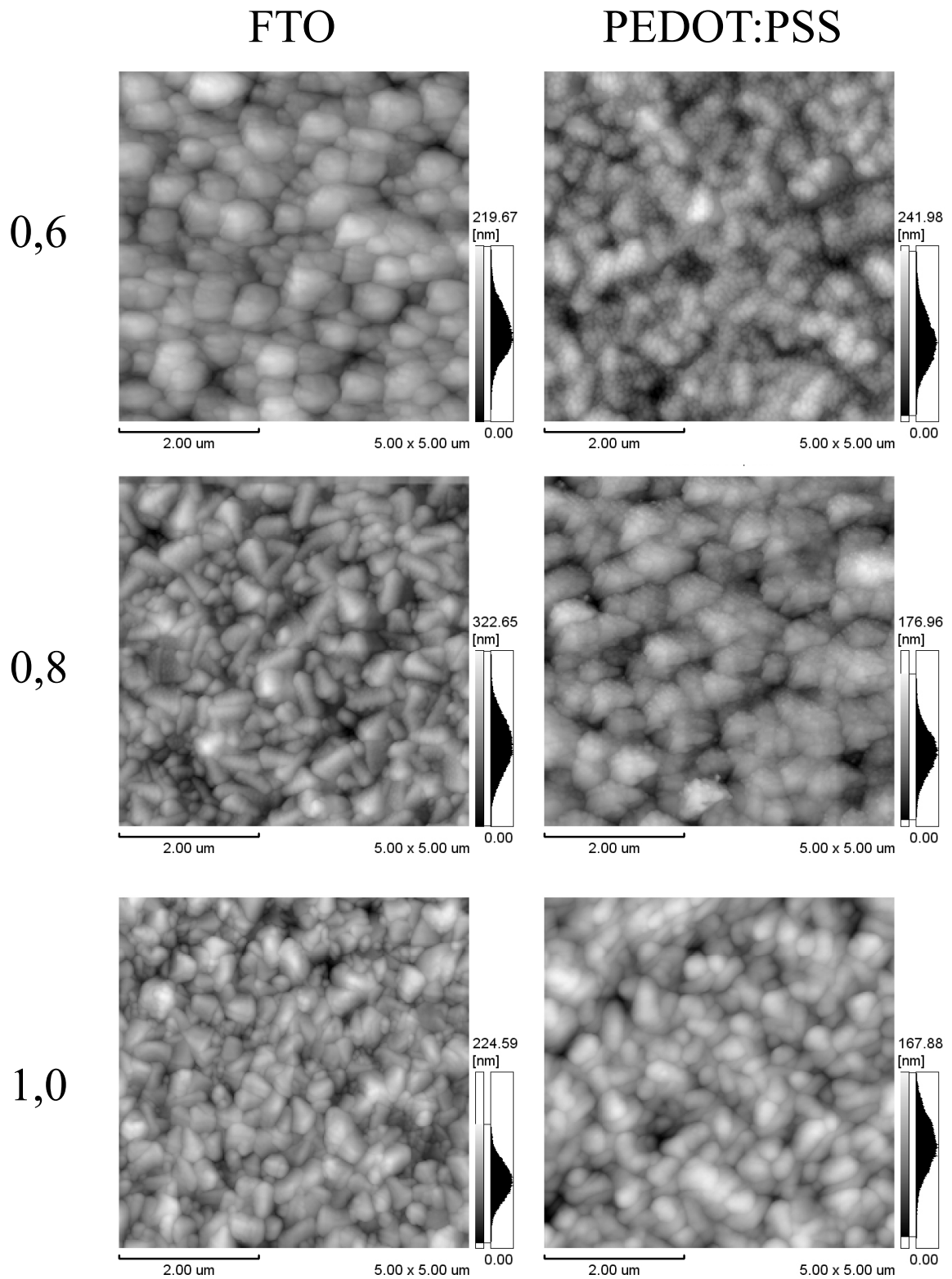


Figura 3.13: Imagens de AFM obtidas no modo dinâmico de filmes 0,6, 0,8 e 1,0 $[Alq_3]$ em substratos de FTO e PEDOT:PSS. A área das imagens é $5\ \mu m \times 5\ \mu m$.

sobre os dois substratos, mas há uma diferença considerável na disposição dos grãos. Sobre o substrato inorgânico há aparentemente uma disposição regular dos grãos, que têm um forma elipsóide, enquanto sobre o substrato orgânico não há tal organização. Ao adicionar pequena quantidade de Alq_3 (0,2 [Alq₃]), a morfologia se altera, aumentando o tamanho dos grãos sobre os dois substratos. Nesta concentração há uma maior semelhança entre os filmes sobre os dois substratos diferentes, embora não haja mais a mesma organização dos grãos. Sobre o substrato orgânico os grãos parecem mais afastados, evidenciado pelo baixo relevo entre eles. Aumentando a concentração de Alq_3 (0,4 [Alq₃]), a morfologia se altera novamente, mas menos que anteriormente. O tamanho dos grãos permaneceu aproximadamente o mesmo, aumentando ligeiramente sobre o PEDOT:PSS. Sobre este substrato ainda, aparentemente os grãos estão mais próximos.

Aumentando ainda mais a concentração de Alq_3 há uma grande diferenciação na morfologia dos filmes. Sobre o FTO o tamanho dos grãos aumenta ligeiramente se tornando mais arredondados, mas sobre PEDOT:PSS o tamanho diminui fortemente. A concentração de 0,8 [Alq₃] a morfologia se altera radicalmente. Sobre o FTO os grãos que antes eram arredondados agora têm formas triangulares, e com fronteiras bem definidas, não apresentando organização. Sobre o substrato orgânico o tamanho aumenta novamente, mas a forma continua arredondada. Em filmes de Alq_3 a morfologia sobre o FTO é bastante parecida com os filmes a 0,8 [Alq₃], com a diferença de que os grãos são menores e mais arredondados. Sobre o PEDOT:PSS, o tamanho dos grãos é pequeno e a forma arredondada, não havendo uma disposição regular entre eles.

Estas imagens mostram que os filmes não são regulares nem planos, apresentando estruturas diversificadas. Ao depositar o contato metálico superior, não haverá a formação de contato plano e homogêneo com o filme, podendo influenciar fortemente a injeção dos portadores de carga, tornando diferente a qualidade dos contatos formados com cada blenda. Portanto, isto pode ser um causador de divergências entre o modelo teórico[41] e os resultados experimentais obtidos.

Em primeiro lugar, o modelo prevê que ao melhorar a injeção de um portador, a condição de otimização tende a ficar mais próxima de uma maior concentração deste portador. Ao substituir o eletrodo injetor de elétrons de Al pelo de Ca, seria esperado, segundo o modelo, haver uma maior densidade de corrente numa concentração maior de Alq_3 . Da mesma forma, ao substituir o eletrodo injetor de buracos de FTO pelo de PEDOT:PSS, esperaríamos uma acréscimo da densidade de corrente

a uma maior concentração de BPYB. Mas o observado foi justamente o contrário, ocorrendo, então, uma discordância com a previsão do modelo teórico. Além disso, o modelo não leva em conta mudanças na condição de otimização ao aumentar a tensão aplicada nos dispositivos, como observado em dispositivos contendo PEDOT:PSS. Como a espessura não é a mesma para todos os dispositivos, pode estar havendo a influência de mais um fator na condição de otimização. Como mostrado pelas imagens de AFM, a morfologia dos filmes é diferente para cada concentração e também para cada substrato, podendo influenciar na formação do contato com o eletrodo, principalmente.

Capítulo 4

Conclusão

As medidas de absorbância dos filmes de blendas a diferentes concentrações indicam que há uma mudança na conformação molecular quando ocorre a mistura dos dois materiais, evidenciada pela mudança na forma do espectro do filme de BPYB puro quando há introdução de Alq₃. Esta conformação molecular pode estar levando a alterações nos níveis de energia, aumentando a energia necessária para excitar um elétron do HOMO para o LUMO. A alteração ocorre também no espectro de fluorescência, sendo praticamente extinto a pequenas concentrações de Alq₃, que provavelmente induz o decaimento dos estados excitados do BPYB à recombinação não-radiativa. Apesar da molécula BPYB apresentar um coeficiente de absorção maior que o Alq₃, este último apresenta uma fluorescência maior, indicando uma maior eficiência de recombinação radiativa no estado sólido.

Através de medidas de voltametria cíclica foi possível estimar a energia do nível HOMO do BPYB em 4,6 eV, e do espectro de absorção a energia da banda proibida foi estimada em 2,6 eV para o BPYB e 2,9 eV para o Alq₃. Logo, o nível de LUMO do BPYB deve estar próximo de 2,0 eV. Estes níveis de energia facilitam a injeção de buracos e, embora a sua mobilidade não tenha sido medida, este material pode ser considerado um material injetor de buracos.

Em dispositivos utilizando FTO e Al como eletrodos, os dispositivos que apresentaram a maior densidade de corrente foram os construídos com os materiais puros, indicando que, neste caso, o transporte sofre de limitação por percolação. Quando se substitui o eletrodo de Al pelo de Ca, ocorre uma grande mudança na resposta elétrica das blendas. Devido ao facilitamento da injeção de elétrons no BPYB, este aumenta consideravelmente a sua densidade de corrente. Nas blendas a

0,6 e 0,75 [Alq₃], que obtiveram os maiores valores, o transporte deve ser dominado pelo BPYB. Apesar do modelo teórico prever que a tendência seria uma maior densidade de corrente para o Alq₃, aparentemente a mudança de contatos altera somente a injeção para o BPYB. Em dispositivos PEDOT:PSS e Ca, observou-se que a injeção para o BPYB piorou consideravelmente, tornando o valor para o Alq₃ o maior em todas as tensões aplicadas. O previsto pelo modelo teórico seria um aumento no valor da densidade de corrente para o BPYB, e não uma queda. Esta divergência pode ser explicada se o contato com o Ca for mais próximo do ôhmico que o contato com o PEDOT:PSS. Ou seja, há uma altura de barreira menor para a injeção de elétrons do que de buracos, provavelmente devido à menor sobreposição dos estados energéticos entre o PEDOT:PSS e o BPYB. Segundo o modelo teórico, pode-se supor que a mobilidade de elétrons do BPYB é maior que a mobilidade de buracos do Alq₃.

As imagens de AFM mostram morfologias bastante diferentes entre os filmes, tanto entre substratos diferentes quanto entre as diferentes concentrações. Estas imagens indicam que não há uma injeção homogênea e plana por todo o contato como utilizada no modelo, podendo causar discordâncias entre o modelo e o experimento. Além disso, as propriedades de contato do eletrodo com a camada orgânica devem ser diferentes para cada filme devido às diferenças na morfologia das blendas.

Trabalhos Futuros

Calcular a mobilidade de buracos e, se possível, de elétrons da molécula BPYB com o objetivo de saber realmente se é um material transportador de buracos;

Calcular as alturas de barreira entre os contatos utilizados e a camada orgânica constituída das diferentes blendas;

Calcular as mobilidades efetivas das diferentes blendas utilizando outras técnicas, como por exemplo espectroscopia de impedância;

Inserir uma camada de um material injetor de elétrons e construir dispositivos emissores de luz, comparando as blendas a diferentes concentrações;

Construir dispositivos camada dupla BPYB/Alq₃ e comparar com dispositivos construídos com as blendas;

Construir dispositivos graduados, onde a concentração de um material orgânico cresce à medida que se afasta de um eletrodo, e comparar com dispositivos camada dupla, construídos com blendas, e comparar com modelos teóricos existentes.

Apêndice A

Complexos de Rênio

Neste apêndice são apresentados resultados preliminares do estudo de um complexo dimérico de rênio. Os complexos de rênio são conhecidos pela sua característica fosforescente. Este complexo, em especial, tem a propriedade de se dissociar num complexo de rênio monomérico quando dissolvido em certos solventes. Além da sua caracterização ótica, um teste preliminar investigando as potencialidades destes complexos em dispositivos emissores de luz orgânicos é feito, obtendo-se resultados apenas para o complexo monomérico.

Grande parte dos materiais orgânicos estudados até o presente momento e com aplicação a dispositivos emissores de luz são materiais fluorescentes, ou seja, estes materiais utilizam apenas os estados excitônicos singlete para a emissão radiativa. Dessa forma, a eficiência interna está restrita teoricamente, excluindo-se intercruzamento de estados triplete para originar estados singlete, no máximo a apenas 25%. Diferentemente, materiais fosforescentes utilizam também os estados excitônicos triplete, aumentando a eficiência interna para além de 25%.

Complexos de metais de transição são, em geral, fosforescentes e têm atraído bastante interesse desde que foram considerados materiais potenciais para diferentes aplicações, entre elas sensores eletro e quimioluminescentes, fios moleculares, chaveadores moleculares e fotocatalisadores. Recentemente Adachi *et al*[22] utilizou um complexo baseado em irídio para a construção de um LED, obtendo emissão verde com uma eficiência quântica interna próxima de 100%. D'Andrade *et al*[81, 82] utilizou complexos de irídio e platina para construir LEDs com emissão branca.

Como uma nova classe de materiais fosforescentes os complexos de rênio têm vantagens como alta eficiência quântica fosforescente a temperatura ambiente, esta-

dos excitados com tempo de vida relativamente curto e excelente estabilidade térmica, química e fotoquímica[83]. Além disso, quelatos de diamina de metais d^6 têm atraído grande interesse, principalmente complexos contendo o fragmento $Re(CO)_3^+$ [84].

Neste trabalho, os complexos $Re(I)(tricarbolil)(8\text{-quinolinato})$ monomérico [$Re(CO)_3(OX)$] e dimérico [$Re_2(CO)_6(OX)_2$] foram estudados em seu estado sólido, na forma de filmes finos, com o objetivo de verificar uma possível aplicação a dispositivos emissores de luz. Para tanto, é necessário caracterizar os filmes quanto às propriedades de absorção, fotoluminescência e eletroluminescência, assim como verificar a resposta do material quando submetido a um campo elétrico, tal qual num dispositivo emissor de luz convencional.

As propriedades destes complexos foram estudadas no estado sólido, podendo ser diferentes em solução. Em geral as propriedades das substâncias dissolvidas são parecidas com as propriedades da mesma substância não dissolvida. Em se tratando de moléculas orgânicas, quando estão dissolvidas, estas normalmente se encontram mais separadas umas das outras, estando então seus níveis de energia não significativamente perturbados por moléculas vizinhas. Mas ao passar para o estado sólido, as moléculas ficam muito próximas, aumentando a interação com moléculas vizinhas, podendo os seus níveis de energia formar uma espécie de banda. Devido a essa mudança energética, os espectros de absorbância e fotoluminescência da molécula não dissolvida são deslocados em relação aos mesmos espectros da molécula dissolvida. Este deslocamento é, em geral, para energias menores devido a uma maior delocalização dos elétrons[85].

Sabe-se ainda que em complexos de $Re(I)(tricarbolil)$ a maior parte da emissão se origina dos estados excitados da transferência de carga do metal, rênio, para o ligante (MLCT), nesse caso (8-quinolinato). Mas pode ocorrer emissão também dos estados excitados energeticamente mais elevados intraligantes (IL). A diferença de energia entre os vários estados é muito pequena, tornando difícil uma diferenciação de ambas[84].

O complexo $Re(I)(tricarbolil)(8\text{-quinolinato})$ dimérico, em especial, tem a interessante propriedade de se dissociar no complexo $Re(I)(tricarbolil)(8\text{-quinolinato})$ monomérico se dissolvido em determinados solventes. Estes solventes devem ter o número de doação alto¹, ou pelo menos que não se aproxime de zero. Quanto mais

¹O número de doação de solventes foi definido originalmente por Gutmann de acordo com o valor negativo ΔH do processo de coordenação de uma molécula isolada do solvente com uma molécula de $SbCl_5$ em dicloroetano (DCE). Basicamente indica o grau de basicidade do solvente,

alto o número de doação do solvente mais rápida é sua dissociação. Se dissolvido em solventes com número de doação muito próximo de zero a molécula permanece a mesma. Ao se dissociar, o complexo formado se liga a uma molécula do solvente, se transformando em $Re(CO)_3(OX)solv$ quando em solução[84]. A figura A.1 mostra a estrutura dos dois complexos, enquanto que a figura A.2 mostra os espectros de absorbância em solução dos complexos[84].

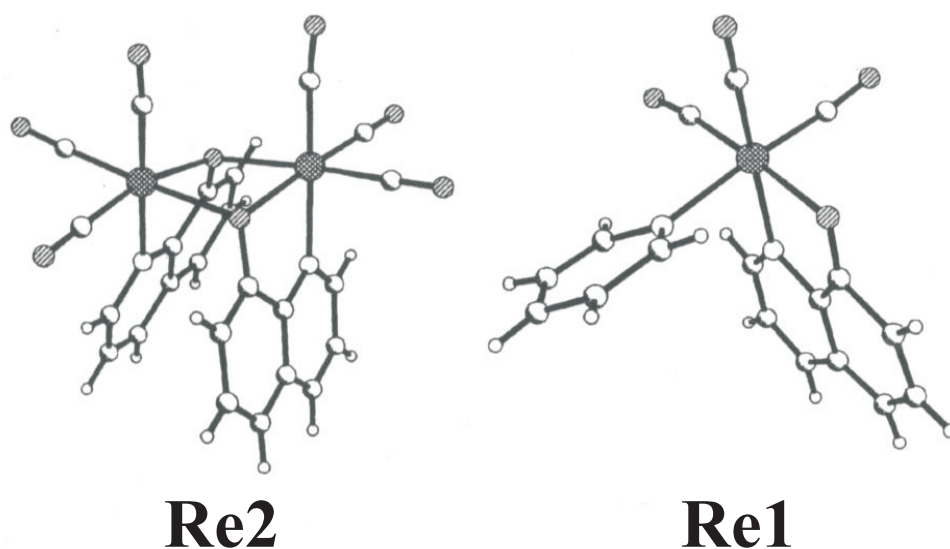


Figura A.1: Estruturas dos complexos $Re(I)(tricarbonyl)(8\text{-quinolinato})$ dimérico (esquerda) e monomérico em piridina (direita). Figura extraída da referência [84].

No desenvolvimento de dispositivos orgânicos, devido à propriedade dos polímeros e moléculas serem, em geral, solúveis, uma das técnicas mais utilizadas na formação de filmes orgânicos é o “*spin-coating*”, ou deposição por centrifugação. A deposição por centrifugação consiste em pingar o material dissolvido sobre o substrato desejado e, em seguida, rotacioná-lo, espalhando o material e formando um filme fino após a evaporação do solvente. Apesar de ter em mãos apenas o dímero, o uso desta técnica e a propriedade de dissociação do material permitiram a formação de filmes também com o monômero, apenas escolhendo o solvente certo. Os solventes escolhidos foram acetonitrila para o trabalho com o monômero, devido ao seu número de doação ser igual a 14,1, e clorofórmio para o trabalho com o dímero, devido ao seu número de doação ser aproximadamente zero. Inicialmente a concentração das solu- ou a capacidade do solvente em doar elétrons[86].

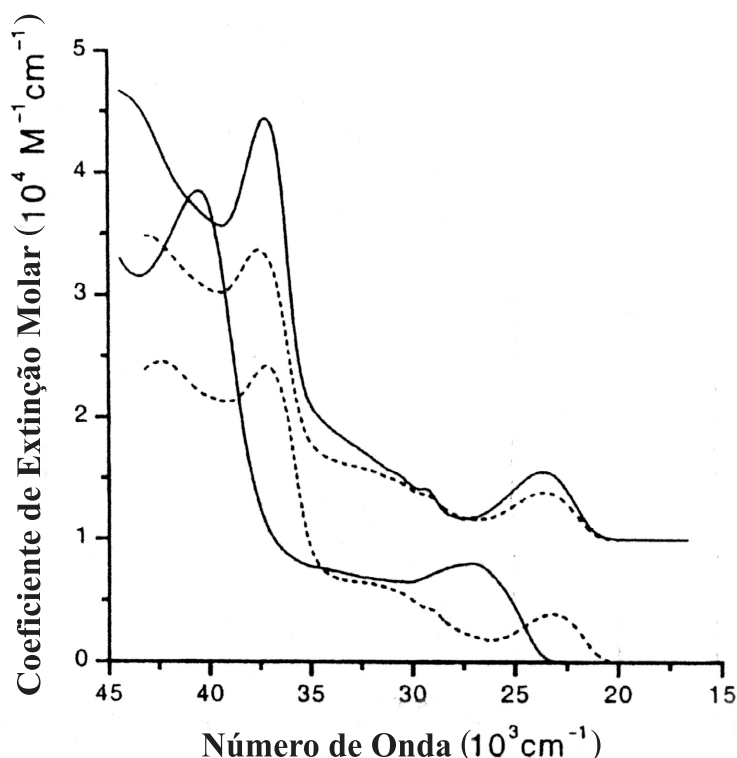


Figura A.2: Espectros de absorção dos complexos Re1 (linha tracejada) e Re2 (linha sólida) em dicloroetano e acetonitrila. O espectro deslocado entre os dois solventes representa a absorção do monômero. Figura extraída da referência [84].

ções foi 10 mg/ml, mas os filmes formados eram muito espessos para um dispositivo emissor de luz eficiente. A concentração, então, foi diminuída para 7 mg/ml.

Primeiramente fez-se um espectro de absorbância dos filmes no estado sólido. Para uma melhor definição do espectro, os filmes, que devem ser espessos, foram depositados por deposição simples (“*casting*”), que é semelhante à deposição por centrifugação, mas deixa-se o substrato em repouso até a evaporação completa do solvente. A figura A.3 mostra o espectro de absorção do monômero (Re1) e do dímero (Re2). O substrato utilizado é vidro, pois a região de interesse voltada para dispositivos é a região de comprimento de onda compreendido entre 300 nm a 800 nm e, nesta região, o vidro apresenta transmitância elevada.

O monômero no estado sólido apresenta as mesmas características de absorção daquele dissolvido em acetonitrila, ou seja, uma banda de absorção entre 400 nm e 450 nm e aumento de absorção para comprimentos de onda menores. Existe

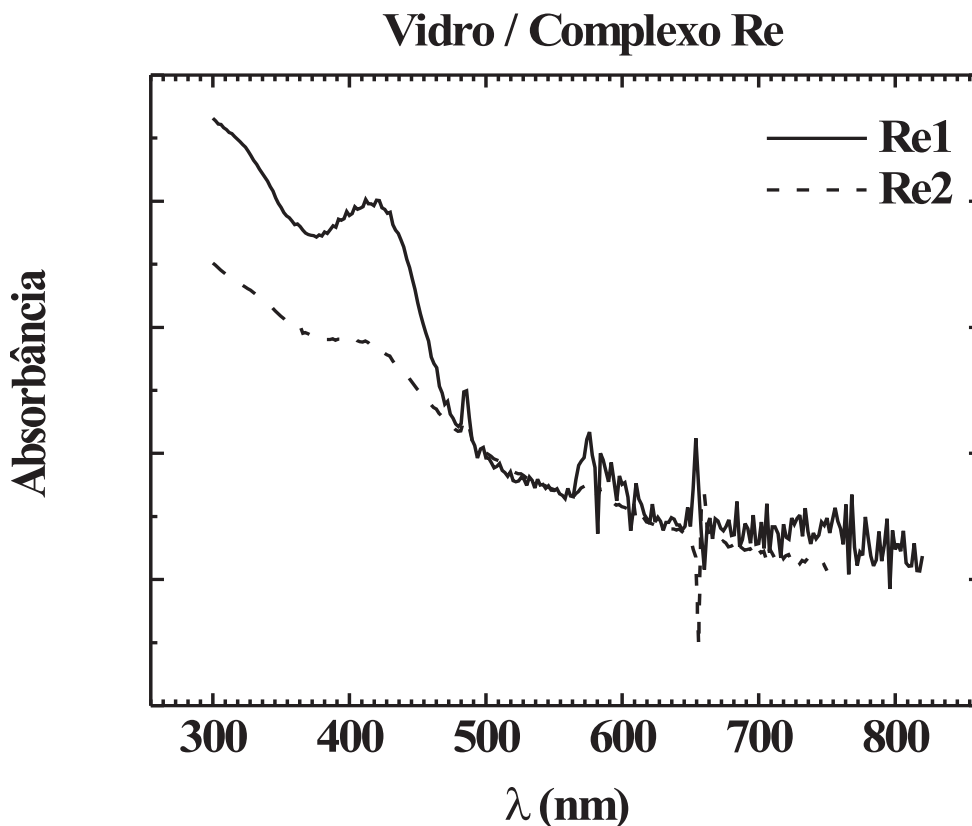


Figura A.3: *Espectro de absorção dos complexos de rênio monomérico e dimérico no estado sólido em substrato de vidro. O espectro está normalizado para facilitar a comparação.*

um pequeno deslocamento do espectro para energias maiores, sendo o pico de absorção em 420 nm, ao contrário do esperado. Mas, diferente do espectro em solução de diclorometano, o dímero apresenta as mesmas características de absorção que o monômero, embora menos acentuadas, o que, a princípio, nos levaria a acreditar que as duas substâncias (os complexos monomérico e dimérico) são as mesmas.

Em seguida foi obtido o espectro de fotoluminescência dos complexos. Para uma pequena diferença entre os comprimentos de onda de excitação obtém-se espectros diferentes de fotoluminescência devido à pequena diferença de energia entre os vários níveis eletrônicos do complexo. E, justamente por esta diferença ser pequena, não se sabe ao certo se a emissão é devido à MLCT ou aos estados IL. Quando

se excita a amostra com uma certa energia, os elétrons vão para um determinado nível eletrônico, podendo decair não radiativamente até um estado de menor energia. Como são muitas as energias possíveis, elas são próximas, favorecendo este tipo de mecanismo. É possível, ainda, que algumas transições sejam proibidas, sendo acessíveis apenas de determinados estados energéticos.

A figura A.4 mostra o espectro de fotoluminescência do monômero para três diferentes comprimentos de onda de excitação. À medida que a energia de excitação diminui ocorre uma mudança no espectro, e a emissão se acentua em energias maiores, passando do verde para o azul. O pico acentuado em 580 nm representa o segundo harmônico da energia de excitação. Provavelmente os elétrons fotoexcitados decaem não radiativamente dos níveis mais elevados até próximo à energia de gap para então emitir com uma energia menor. O espectro muda, então, provavelmente devido às transições proibidas. Mas não se pode ter certeza, pois os níveis de energia do complexo e as transições não foram estudados profundamente.

A figura A.5 mostra o espectro de fotoluminescência também a diferentes comprimentos de onda de excitação do complexo dimérico. O espectro desta substância é muito diferente da anterior, o que nos leva a concluir que, apesar da absorbância ser semelhante, os filmes são diferentes. A estrutura geral do espectro do filme, ou seja, a região de maior intensidade, é parecida com o espectro da solução em diclorometano, apesar de estar deslocado para energias maiores nos três casos. Da mesma forma que anteriormente, para energias de excitação menores, o espectro se desloca para energias maiores, mas agora mantendo sua estrutura geral. Além disso, à medida que diminui a energia de excitação, uma banda de emissão na região do vermelho começa a surgir. Esta banda não está presente no espectro obtido em solução. Aparecem também os picos de ressonância da excitação.

Para verificar se os filmes eram eletroluminescentes foi necessário construir dispositivos com estes filmes, sendo, então, construídos em estrutura sanduíche. Esta consiste em depositar o filme orgânico sobre um substrato condutor, que no caso de dispositivos luminescentes é, em geral, transparente, e sobre o filme orgânico depositar um eletrodo condutor. Um dos eletrodos deve ser transparente à luz visível para a saída da luz da camada orgânica. Como substrato transparente e condutor utilizou-se óxido de estanho dopado com flúor (FTO) e como segundo eletrodo alumínio e cálcio/alumínio. Além disso, a camada orgânica pode ser constituída de mais de uma camada, envolvendo mais de um material, podendo desta forma melhorar as propriedades de injeção e transporte de carga no dispositivo. Filmes de poli-p-

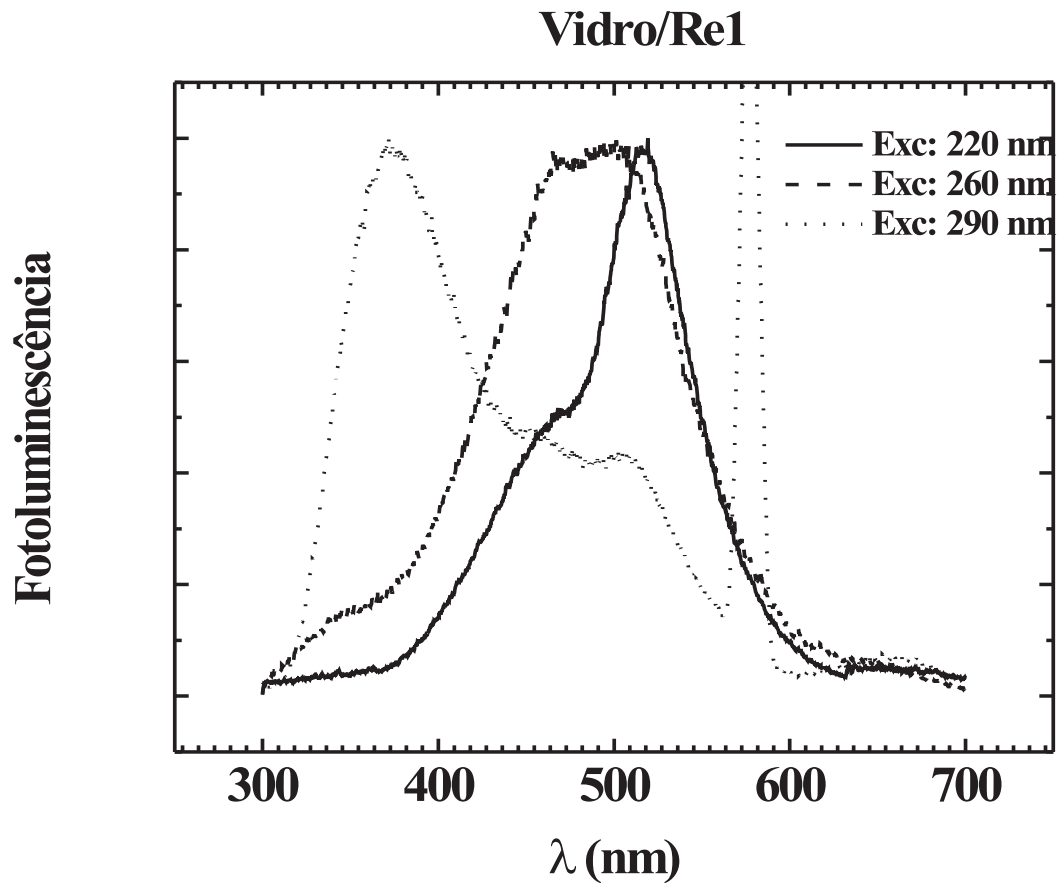


Figura A.4: *Espectro de fotoluminescência do complexo monomérico de rênio a diferentes energias de excitação. O espectro está normalizado a fim de comparação.*

fenileno (PPP) foram crescidos eletroquimicamente sobre o FTO e, em seguida, o complexo monomérico foi depositado sobre o PPP na tentativa de otimizar os dispositivos. O PPP é um polímero transportador de buracos, e o objetivo era criar uma região de recombinação na interface do PPP com o Re1, aumentando a emissão eletroluminescente[87]. Mas isto não ocorreu, pois os dispositivos construídos desta forma não emitiram luz. Dispositivos feitos com apenas uma camada de Re1 também não acenderam, provavelmente devido às alturas de barreira entre os eletrodos e o material, dificultando a injeção de portadores. Como alternativa, sobre o FTO depositou-se PEDOT:PSS, que é um material orgânico condutor e tem a vantagem

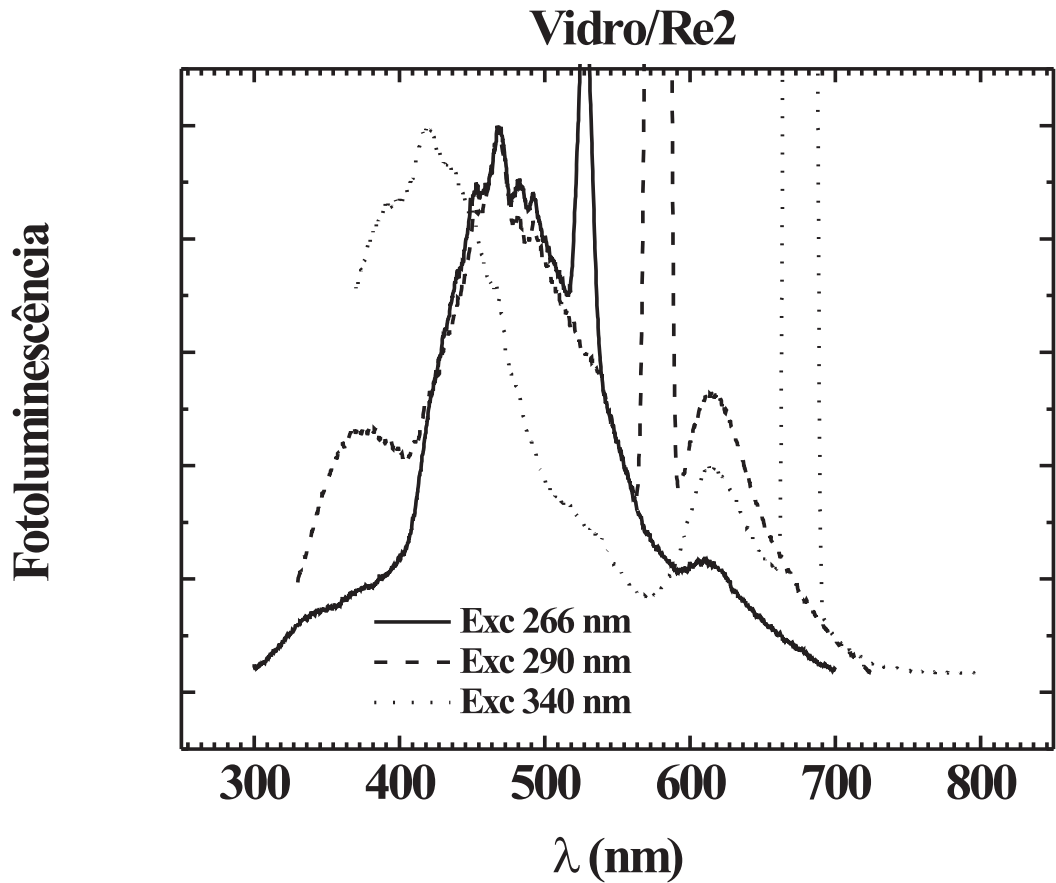


Figura A.5: *Espectro de fotoluminescência do complexo dimérico de rênio a diferentes energias de excitação. O espectro está normalizado a fim de comparação.*

de diminuir a altura de barreira para a injeção de buracos na interface com outro material orgânico[77, 78]. Desta maneira obteve-se sucesso em construir dispositivos eletroluminescentes, embora sua emissão não seja muito eficiente. Dispositivos construídos com o dímero não emitiram luz detectável, tanto com camada única quanto camada dupla com PPP ou PEDOT:PSS.

A figura A.6a mostra o espectro de eletroluminescência de um dispositivo camada dupla FTO/PEDOT:PSS/Re1/Ca:Al aplicando-se 22 V no circuito amostra-resistor (100 Ω). A espessura da camada de Re1 é aproximadamente 280 nm, depositada de solução com concentração de 10 mg/ml, e a banda de emissão é próxima

a 580 nm. As coordenadas CIE² são $X = 0,4107$ e $Y = 0,4185$. A figura 5c mostra o espectro eletroluminescente de outro dispositivo construído na mesma estrutura, sendo a espessura da camada ativa aproximadamente 210 nm, depositada de solução com concentração de 7 mg/ml, e a banda de emissão é próxima a 430 nm. As coordenadas CIE são $X = 0,1447$ e $Y = 0,1173$. Esta emissão ocorreu aplicando-se 13,5 volts na amostra. Este segundo dispositivo foi medido 14 dias após a deposição de filme de Re1 sobre o PEDOT:PSS, estando em atmosfera inerte de nitrogênio durante este tempo.

A diferença nos espectros eletroluminescentes pode estar relacionada à potência dissipada nos diferentes dispositivos. O dispositivo de menor espessura tem uma resistência menor que o dispositivo de maior espessura, logo, dissipa menos energia quando em funcionamento. A energia é dissipada, em geral, na forma de calor (efeito Joule), e este calor favorece a organização das moléculas do material, podendo ocorrer até cristalização. Quando ocorre este rearranjo as moléculas se tornam mais próximas umas das outras, e, como comentado anteriormente, o espectro de emissão se desloca para energias menores.

Finalmente, verificou-se a resposta elétrica do complexo monomérico, único eletroluminescente, quando submetido a um campo elétrico. Para isto utilizaram-se dispositivos construídos para a obtenção do espectro de eletroluminescência. Ou seja, dispositivos camada única e camada dupla com PPP e PEDOT:PSS. A figura A.7 mostra a resposta em corrente na amostra versus campo aplicado destes dispositivos. Para dispositivos construídos apenas com o monômero e camada dupla com PPP percebe-se que a resposta é muito próxima do ôhmico, tendo uma pequena capacitância. Os dispositivos camada dupla com PEDOT:PSS apresentam uma curva que não é ôhmica, mas característica de dispositivos emissores de luz.

Com estes dados pode-se estimar as energias de gap, HOMO e LUMO do complexo Re1. Sabe-se que os dispositivos camada única e camada dupla com PPP não emitiram luz e tiveram uma resposta ôhmica, mas os dispositivos camada dupla com PEDOT:PSS emitiram luz e tiveram uma resposta característica, provavelmente devido às alturas de barreira nas interfaces. Sabe-se, ainda, que a função trabalho do FTO e os níveis de HOMO do PPP e do PEDOT:PSS são respectivamente 4,3 eV,

²“*Commission Internationale De L'Eclairage*” - A Comissão Internacional de Iluminação é uma organização dedicada à cooperação internacional e troca de informações entre países relativas à arte e à ciência da luz. O diagrama CIE define precisamente as cores observadas por um observador padrão em duas coordenadas, x e y, englobando todo o espectro visível.

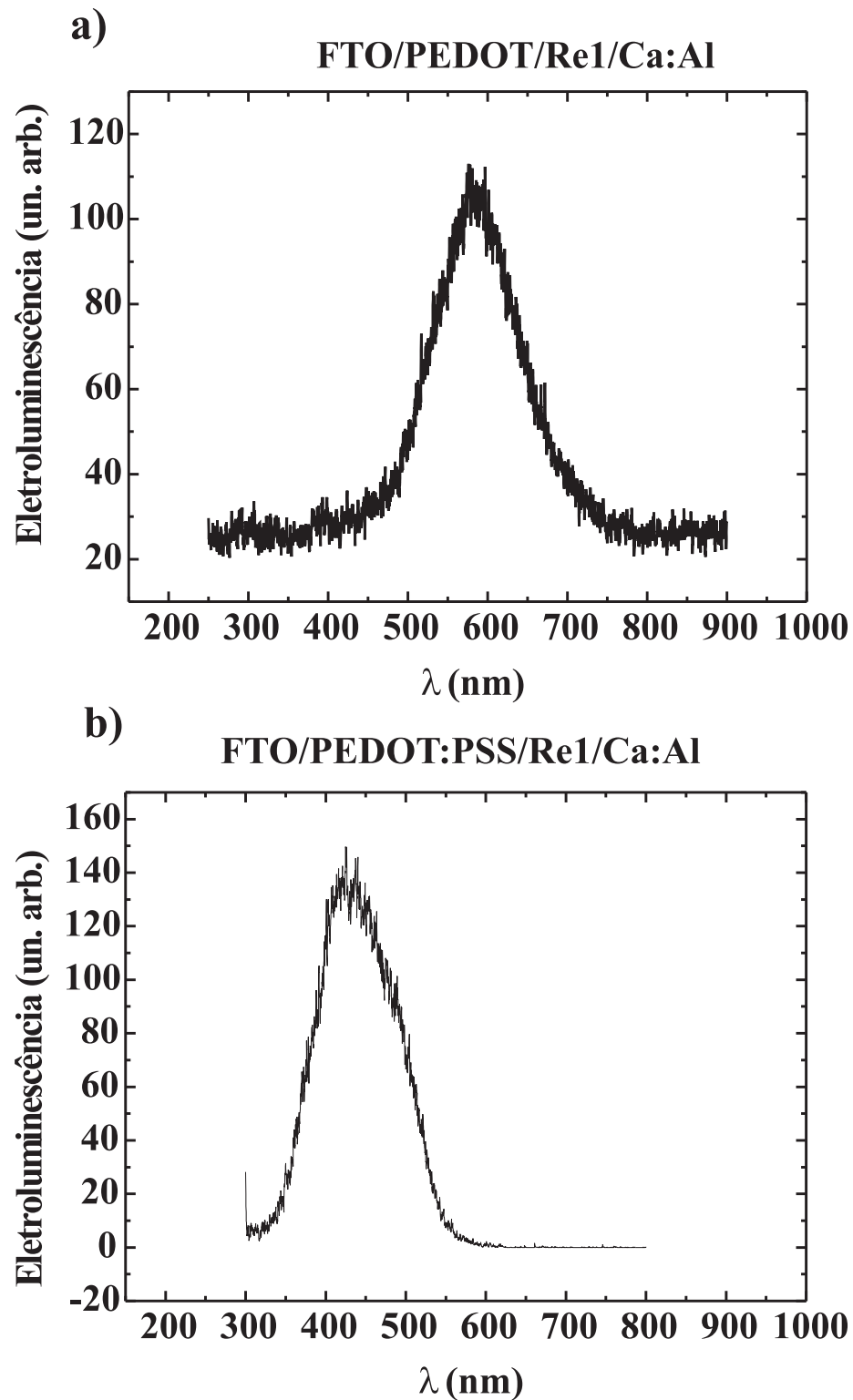


Figura A.6: Espectros de eletroluminescência de dispositivos FTO/PEDOT:PSS/Re1/Ca:Al: a) camada ativa com espessura de 280 nm e coordenadas CIE $X = 0,4107$ e $Y = 0,4185$; b) camada ativa com espessura de 210nm e coordenadas CIE $X = 0,1447$ e $Y = 0,1173$.

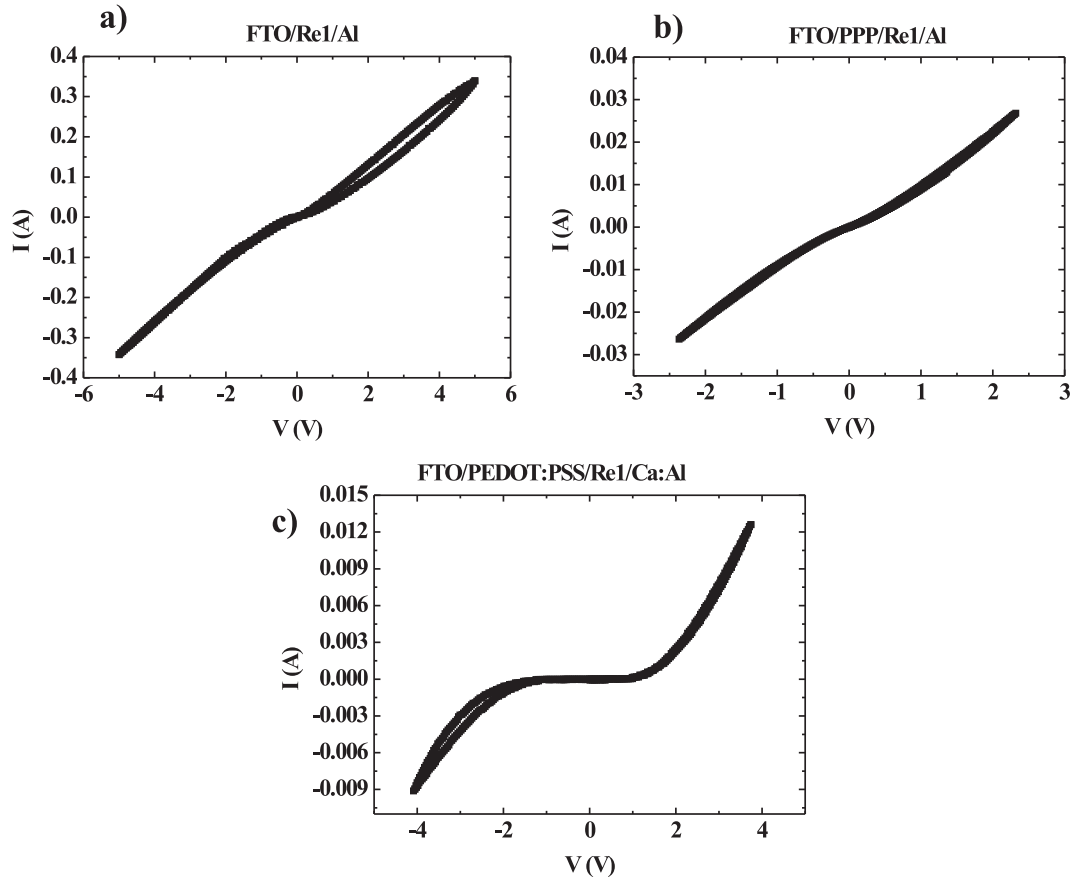


Figura A.7: Resposta a uma tensão aplicada dos dispositivos construídos com o complexo Re1: a) FTO/Re1/Al; b) FTO/PPP/Re1/Al; c) FTO/PEDOT:PSS/Re1/Ca:Al.

4,9 eV e 5,4 eV. Dessa maneira, podemos, em primeira aproximação, assumir que o nível HOMO do complexo Re1 deve ser próximo à função trabalho do FTO, ou seja, 4,3 eV. Da absorbância podemos estimar o gap do complexo com a ajuda de um gráfico $(\alpha \times h\nu)^2$ versus $h\nu$, onde α é o coeficiente de absorbância, h é a constante de Planck e ν é a frequência[64] (figura A.8), como sendo próximo a 2,2 eV. Sendo assim, estima-se a energia de LUMO como 2,1 eV. O possível diagrama de bandas proposto dos dispositivos é mostrado na figura A.9. Outro diagrama que seria possível levando-se em conta as mesmas considerações seria o HOMO do complexo Re1 ser igual ao do PEDOT:PSS, mas neste caso, ao contrário do observado, o dispositivo bicamada com PPP emitiria luz.

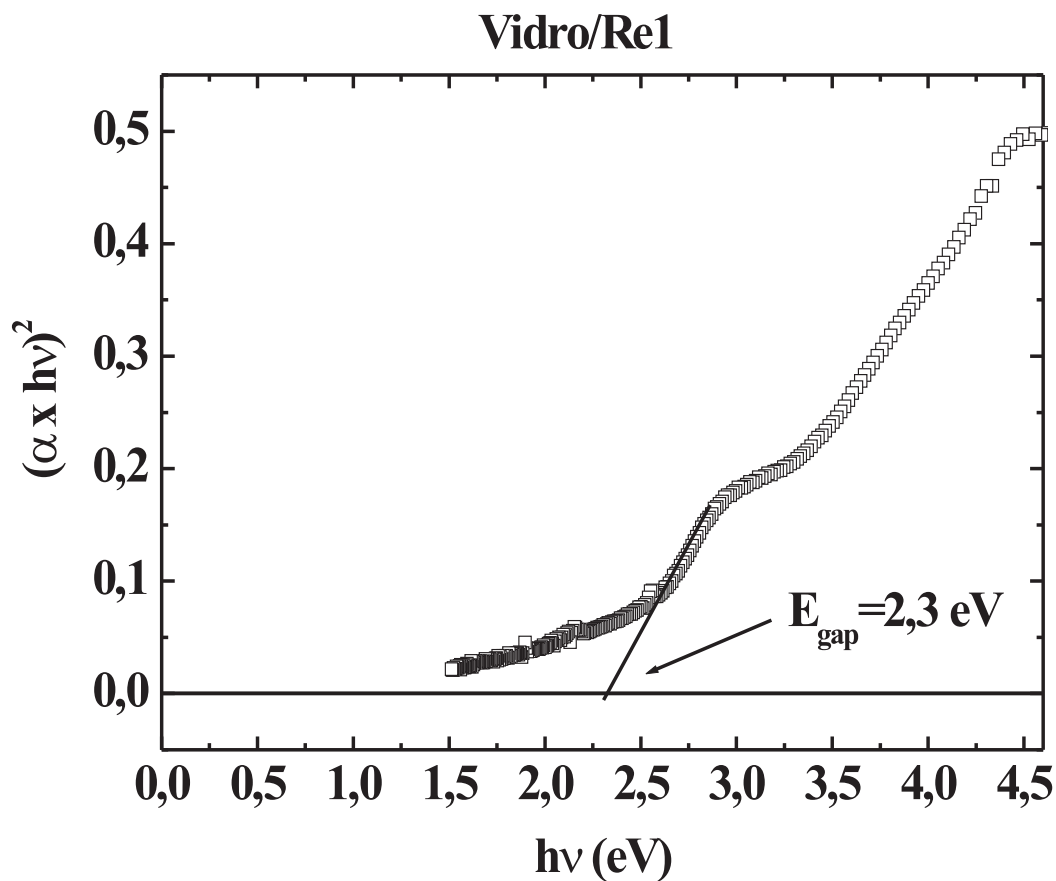


Figura A.8: *Estimativa da energia de banda proibida do complexo Re1 através do espectro de absorbância, onde assumiu-se uma transição direta de estados.*

Conclui-se deste trabalho que o complexo $\text{Re(I)}(\text{tricarbonil})(8\text{-quinolinato})$ dimérico ($\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{OX})_2$), em seu estado sólido, não é um material promissor no uso de dispositivos emissores de luz. Mas o complexo $\text{Re(I)}(\text{tricarbonil})(8\text{-quinolinato})$ monomérico ($\text{Re}(\text{CO})_3(\text{OX})$), no estado sólido, pode ser utilizado nestes dispositivos, já que sua luminescência foi observada, muito embora a eficiência tenha sido muito pequena. Apesar da semelhança nos espectros de absorbância do dímero e do monômero, o espectro de fotoluminescência confirma que filmes depositados de solução de acetonitrila são de unidades moleculares diferentes dos depositados de cloróformio. Devido ao grande número de estados energéticos do complexo, o espectro

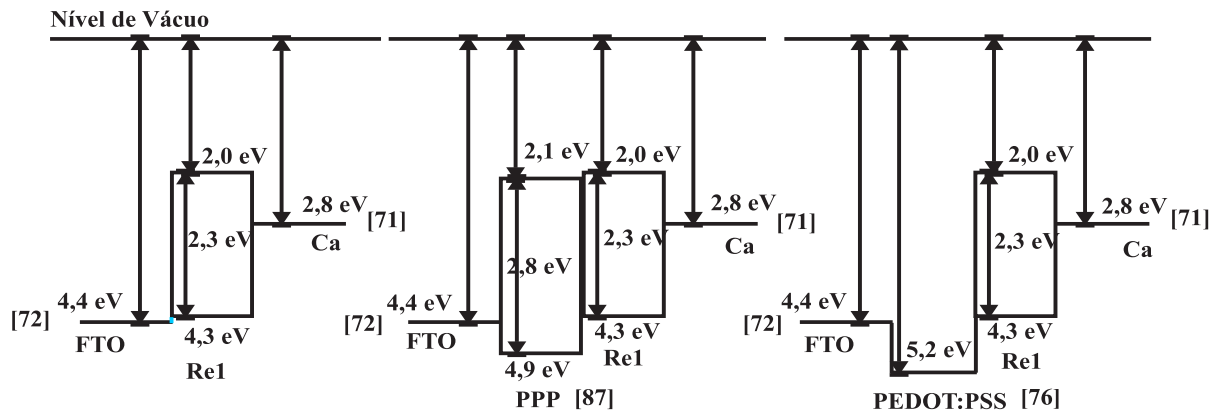


Figura A.9: Diagrama de energias proposto para os dispositivos que utilizaram o complexo Re1. Da direita para a esquerda: FTO/Re1/Ca:Al; FTO/PPP/Re1/Ca:Al; FTO/PEDOT:PSS/Re1/Ca:Al.

muda a diferentes energias de excitação, podendo ocorrer decaimento dos elétrons fotoexcitados para energias menores do próprio complexo. A eletroluminescência do monômero ocorreu nas regiões do azul e do amarelo do espectro visível. A diferença na emissão provavelmente é devida à potência dissipada no dispositivo sob efeito Joule, o que pode levar a um rearranjo do material orgânico deslocando a sua emissão. Um diagrama de bandas para o monômero é proposto com base em sua energia de gap, estimada em 2,3 eV, na resposta dos dispositivos construídos e nas funções trabalho dos materiais utilizados: HOMO igual a 4,3 eV e LUMO igual a 2,1 eV. O HOMO poderia ser estimado através de métodos eletroquímicos, mas ambos os materiais são solúveis numa ampla gama de solventes, tornando difícil a utilização de tal técnica. A emissão dos dispositivos eletroluminescentes utilizando o monômero foi fraca. Talvez uma forma de otimizar a sua luminescência seja a dopagem de uma camada transportadora de elétrons com o $Re(CO)_3(OX)$. Desta forma, melhora-se a injeção e o transporte de elétrons no dispositivo, e as moléculas do material fosforescente passam a atuar como centros de recombinação.

Trabalhos Apresentados ou Publicados Durante o Período de Mestrado

Dispositivo Emissor de Luz Baseado em Complexos de Rênio, J. P. M. Serbena, I. A. Hümmelgen, XXVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada (Poços de Caldas, 2004)

Molecular Blends with Application to Organic Light Emitting Devices, J. P. M. Serbena, I. A. Hümmelgen, III Encontro da SBPMAT - Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (Foz do Iguaçu, 2004).

Bibliografia

- [1] R. Peierls, *Quantum Theory os Solids* (OUP, Oxford, 1955)
- [2] N. C. Greenham, Electroluminescence in Conjugated Polymers, *Tese de Doutorado*, **Cambridge** (1995)
- [3] M. A. Baldo, S. R. Forrest, *Physical Review B*, **64** (2001) 085201
- [4] A. J. Campbell, D. D. C. Bradley, D. G. Lidzey, *Journal of Applied Physics* **82** (1997) 6326
- [5] L. M. Harwood, T. D. M. Claridge, *Introduction to Organic Spectroscopy* (Oxford Chemistry Primers, 1997)
- [6] J. L. McHale, *Molecular Spectroscopy* (Prentice Hall, 1999)
- [7] K. Horie, U. Ushiki, F. M. Winnik, *Molecular Photonics* (Wiley-VCH, 2000)
- [8] K. C. Kao, W. Hwang, *Electrical Transport in Solids* (Pergamon Press, 1981)
- [9] O. Madelung, *Introduction to Solid State Physics* (Springer, 1996)
- [10] P. W. M. Blom, M. J. de Jong, S. Breedijk, *Applied Physics Letters*, **71** (1997) 930
- [11] I. A. Hümmelgen, L. S. Roman, F. C. Nart, L. O. Pérez, E. L. de Sá, *Applied Physics Letters*, **68** (1996) 3194
- [12] R. Valaski, L. M. Moreira, L. Micaroni, I. A. Hümmelgen, *Journal of Applied Physics*, **92** (2002) 2035
- [13] G. Voss, Modelando Injeção e Transporte em Sistemas Orgânicos Usando a Equação Mestra, *Dissertação de Mestrado*, **UFPR** (2003)

- [14] <http://nobelprize.org/>
- [15] M. Pope, H. P. Kallmann, P. Magnante, *Journal of Chemical Physics*, **38** (1963) 2042
- [16] N. Holonyak Jr, S. F. Bevacqua, *Applied Physics Letters*, **1** (1962) 82
- [17] U. Mitschke, P. Bäuerle, *Journal of Materials Chemistry*, **10** (2000) 1471
- [18] W. Helfrich, W. G. Schneider, *Physical Review Letters*, **14** (1965) 229
- [19] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *Journal of the Chemical Society - Chemical Communication*, **16** (1977) 578
- [20] C. W. Tang, S. A. VanSlyke *Applied Physics Letters*, **51** (1987) 913
- [21] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes, *Nature*, **347** (1990) 539
- [22] C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Journal of Applied Physics* **90** (2001) 5048
- [23] G. He, O. Schneider, D. qin, X. Zhou, M. Pfeiffer, K. Leo, *Journal os Applied Physics*, **95** (2004) 5773
- [24] <http://www.novaled.com>
- [25] <http://www.pioneer.co.jp/index-e.html>
- [26] M. Berggren, O. Inganäs, G. Gustafsson, J. Rasmusson, M. R. Andersson, T. Hjertberg, O. Wennerström, *Nature*, **372** (1994) 444
- [27] X. Z. Jiang, Y. Q. Liu, X. Q. Song, D. B. Zhu *Synthetic Metals*, **91** (1997) 311
- [28] M. Granström, O. Inganäs, *Applied Physics Letters*, **68** (1996) 147
- [29] L. Ding, F. E. Karasz, Z. Lin, M. Zheng, L. Liao, Y. Pang, *Macromolecules*, **34** (2001) 9138
- [30] T. Lee, O. Park, H. N. Cho, J. Mong, C. Y. Kim, Y. C. Kim, *Synthetic Metals*, **122** (2001) 437
- [31] Y. D. Jin, H. Z. Chen, P. L. Heremans, K. Aleksandrzak, H. J. Geise, G. Borghs, M. Van der Auweraer, *Synthetic Metals*, **127** (2002) 155

- [32] N. Nishino, G. Yu, A. J. Heeger, T. A. Chen, R. D. Rieke, *Synthetic Metals*, **68** (1995) 243
- [33] B. Hu, F. E. Karasz, *Chemical Physics Letters*, **227** (1998) 263
- [34] L. C. Palilis, D. G. Lidzey, M. Redecker, D. D. C. Bradley, M. Inbasekaran, E. P. Woo, W. W. Wu, *Synthetic Metals*, **111** (2000) 159
- [35] D. Wang, Z. Hong, D. Ma, X. Zhao, L. Wang, S. Lu, N. Minami, N. Takada, Y. Ichino, K. Yase, X. Jing, F. Wang, *Synthetic Metals*, **102** (1999) 1132
- [36] Y. Qiu, L. Duan, X. Hu, D. Zhang, M. Zheng, F. Bai, *Synthetic Metals*, **123** (2001) 39
- [37] T. Östergård, J. Paloheimo, A. J. Pal, H. Stubb, *Synthetic Metals*, **88** (1997) 171
- [38] M. Mazzeo, D. Pisignano, L. Favaretto, G. Sotgiu, G. Barbarella, R. Cingolani, G. Gigli, *Synthetic Metals*, **139** (2003) 675
- [39] M. Mazzeo, J. Thompson, R. I. R. Blyth, M. Anni, G. Gigli, R. Cingolani, *Physica E*, **13** (2002) 1243
- [40] G. Vamvounis, H. Aziz, N. Hu, Z. Popovic, *Synthetic Metals*, **143** (2004) 69
- [41] A. Gusso, I. A. Hümmelgen, M. G. E. da Luz, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **38** (2005) 1
- [42] L. S. Roman, Y. P. Yadava, G. Denicoló, A. C. Arias, I. A. Hümmelgen, *Journal of Material Science*, **7** (1996) 423
- [43] A. C. Arias, Caracterização de Filmes Finos de Óxido de Estanho e sua Aplicação a Diodos Emissores de Luz Orgânicos, *Dissertação de Mestrado*, **UFPR** (1997)
- [44] D. McLean, B. Feldman, patente US6749766B2
- [45] G. Bradshaw, A. J. Hughes, *Thin Solid Films*, **33** (1976) L5
- [46] R. Toniolo, I. A. Hümmelgen, *Macromol. Mater. Eng.*, **289** (2004) 311
- [47] I. A. Hümmelgen, R. Toniolo, patente depositada PI030921

- [48] M. Schaer, F. Nüesch, D. Berner, W. Leo, L. Zuppiroli, *Advanced Functional Materials*, **11**, (2001) 116
- [49] D. T. Whitehouse - *Handbook of Surface Metrology* (Institute of Physics Publishing, 1995)
- [50] R. Valaski, Investigação do Potencial Fotovoltaico de Dispositivos tendo como Camada Ativa Filmes Poliméricos Eletroquimicamente Sintetizados, *Tese de Doutorado*, **UFPR** (2004)
- [51] B. Bushan - *Principles and Applications of Surface Tribology* (Jhon Wiley & Sons, USA, 1999)
- [52] A. R. V. Benvenho, Propriedades de Injeção e Transporte de Portadores de Carga no Poli(1,10-decanodióxi-2-metóxi-1,4-fenileno-1,2-vinileno-3,6-dimetóxi-1,2-vinileno-3-metóxi-1,4-fenileno), *Dissertação de Mestrado*, **UFPR** (2001)
- [53] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods* (John Wilwy & Sons, 1980)
- [54] J. R. Meyer-Arendt - *Introduction to Classical and Modern Optics* (Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1995)
- [55] <http://publish.uwo.ca/~hnie/spmman.html>
- [56] D. Z. Garbuzov, V. Bulovic, P. E. Burrows, S. R. Forrest, *Chemical Physics Letters*, **249** (1996) 433
- [57] A. B. Djuricic, C. Y. Kwong, W. L. Guo, T. W. Lau, E. H. Li, Z. T. Liu, H. S. Kwok, L. S. M. Lam, W. K. Chan, *Thin Solid Films*, **416** (2002) 233
- [58] G. Baldacchini, T. Baldacchini, S. Gagliardi, R. M. Montereali, A. Pace, R. B. Pode, *Thin Solid Films*, **417** (2002) 72
- [59] V. A. L. Roy, R. B. Pode, *Thin Solid Films*, **417** (2002) 180
- [60] G. Yu, D. Shen, Y. Liu, D. Zhu, *Chemical Physics Letters*, **333** (2001) 207
- [61] W. Humbs, H. Zhang, M. Glasbeek, *Chemical Physics*, **254** (2000) 319
- [62] L. Micaroni, F. C. Nart, I. A. Hümmelgen, *Journal of Solid State Electrochemistry*, **7** (2002) 55

- [63] I. N. Levine, *Quantum Chemistry* (Prentice Hall, 1994)
- [64] S. Morita, T. Akashi, M. Yoshida, Y. Ohmori, K. Yoshimoto, T. Kawai, A. A. Zakhidov, S. B. Lee, K. Yoshino, *Synthetic Metals*, **69** (1995) 433
- [65] S. Y. Park, C. H. Lee, W. J. Song, C. Seoul, *Current Applied Physics*, **1** (2001) 116
- [66] J. Yang, K. C. Gordon, *Chemical Physics Letters*, **375** (2003) 649
- [67] S. T. Lee, X. Y. Hou, M. G. Mason, C. W. Tang, *Applied Physics Letters*, **72** (1998) 1593
- [68] A. Rajagopal, A. Kahn, *Journal of Applied Physics*, **84** (1998) 335
- [69] A. Schmidt, M. L. Anderson, N. R. Armstrong, *Journal of Applied Physics*, **78** (1995) 5619
- [70] S. F. Alvarado *et al*, *IBM J. Res. & Rev.*, **45** (2001) 89
- [71] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 76th Edition
- [72] A. Andersson, N. Johansson, P. Bröms, Nu Yu, D. Lupo, W. R. Salaneck, *Advanced Materials*, **10** (1998) 859
- [73] Li Yan, M. G. Mason, C. W. Tang, Y. Gao, *Applied Surface Science*, **175** (2001) 412
- [74] T. P. Nguyen, J. Ip, P. Jolinat, P. Destruel, *Applied Surface Science*, **172** (2001) 75
- [75] V. E. Choong, M. G. Mason, C. W. Tang, Y. Gao, *Applied Physics Letters*, **72** (1998) 2689
- [76] T. M. Brown, J. S. Kim, R. H. Friend, F. Cacialli, R. Daik, W. J. Feast, *Applied Physics Letters*, **75** (1999) 1679
- [77] N. Koch, A. Khan, J. Ghijsen, J.-J. Pireaux, J. Schwartz, R. L. Jhonson, A. Elschner, *Applied Physics Letters*, **82** (2003) 70
- [78] T. M. Brown, J. S. Kim, R. H. Friend, F. Cacialli, R. Daik, W. J. Feast, *Synthetic Metals*, **111** (2000) 285

- [79] G. Greczynski, Th. Kugler, M. Keil, W. Osikowicz, M. Fhalman, W. R. Salaneck, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **121** (2001) 1
- [80] A. J. Mäkinen, I. G. Hill, R. Shashidar, N. Nikolov, Z. H. Kafafi, *Applied Physics Letters* **79** (2001) 557
- [81] B. W. D'Andrade, J. B. V. Adamovich, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Advanced Materials* **14** (2002) 1032
- [82] B. W. D'Andrade, M. E. T. S. R. Forrest, *Advanced Materials* **14** (2002) 147
- [83] F. Li, G. C. Yi Zhao, J. Feng, S. Liua, M. Zhang, Y. Ma, J. Shen, *Applied Physics Letters* **83** (2003) 4716
- [84] R. Czerwieniec, A. K. R. Anulewicz-Ostrowska, J. Nowacki, *Journal of Chemical Society* **19** (2001) 2756
- [85] M. Aguiar, M. C. F. I. A. Hümmelgen, L. O. Péres, J. R. Garcia, J. Gruber, L. Akcelrud, *Journal of Luminescence* **96** (2002) 219
- [86] W. Linert, Y. F. A. Camard, *Coordination Chemical Reviews* **218** (2001) 113
- [87] R. M. Q. Mello, J. P. M. Serbena, A. R. V. Benvenho, I. A. Hümmelgen, *Journal of Solid State Electrochemistry* **7** (2003) 463